



TESIS - SK2402

OPTIMASI KOMPOSISI PEROVSKIT

$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq y \leq 0,5$ dengan interval 0,1) SEBAGAI MEMBRAN RAPAT

MOHAMMAD LISIEF HARIYANTO
NRP. 1409 201 722

DOSEN PEMBIMBING
Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA NON HAYATI
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2012



THESIS - SK2402

OPTIMIZATION OF COMPOSITION

$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq y \leq 0,5$ with interval 0.1) PEROVSKITE DENSE MEMBRANE

MOHAMMAD LISIEF HARIYANTO
NRP. 1409 201 722

SUPERVISOR
Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.

MASTER PROGRAMME
SPECIALIZATION NON BIOLOGICAL CHEMISTRY
DEPARTEMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICAL AND NATURAL SCIENCE
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2012

OPTIMATION OF PEROVSKITE $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ COMPOSITION ($0.1 \leq y \leq 0.5$ with interval 0.1) as DENSE MEMBRANE

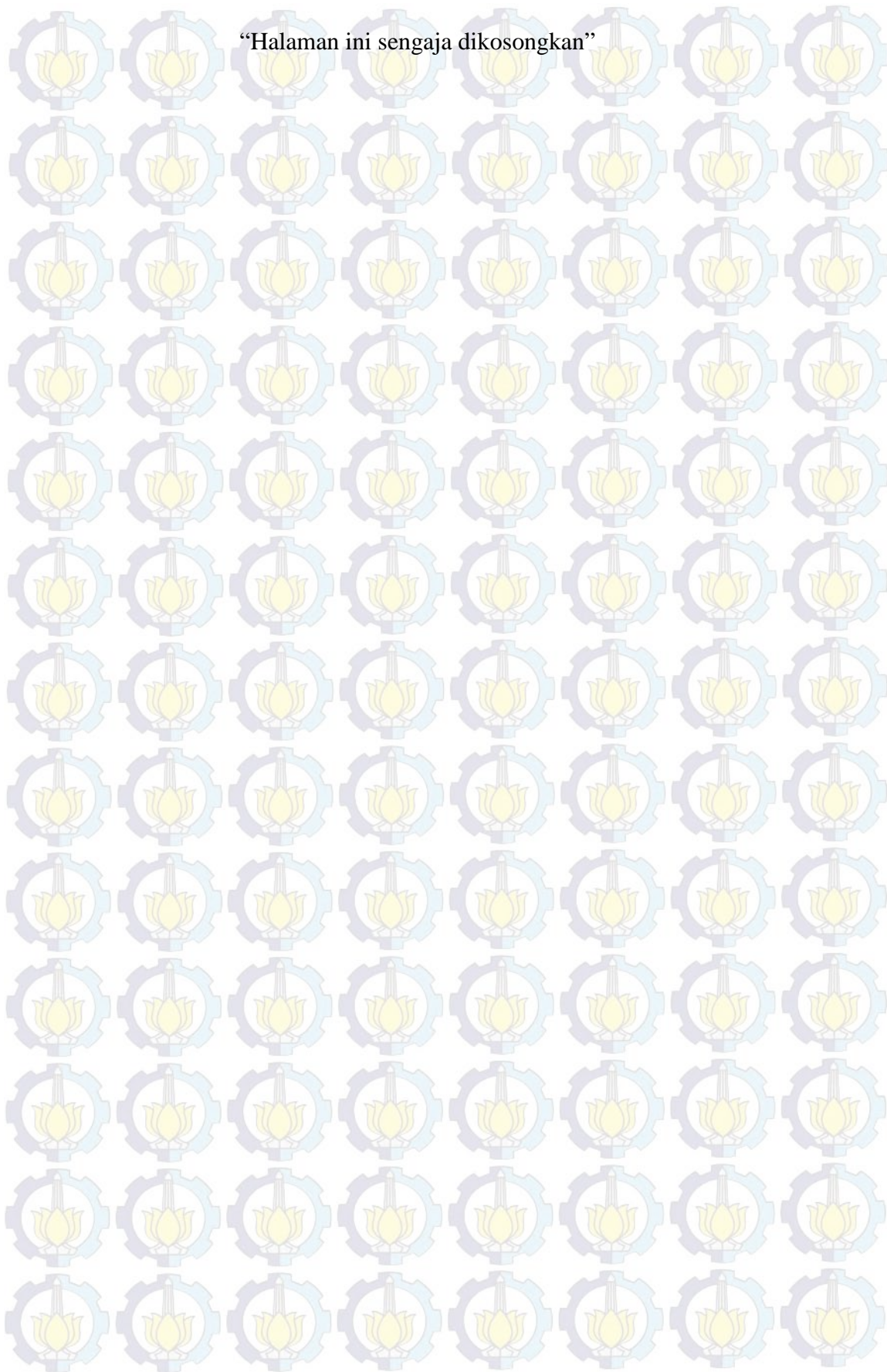
Student Name : Mohammad Lisief Hariyanto
NRP : 1409 201 722
Advisors : Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.

ABSTRACT

Perovskite oxide $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) is a derivative of LaCoO_3 . The LSCF with $0.1 \leq y \leq 0.5$ were synthesized using solid state method and calcined at 1000°C for 6 hours. XRD analysis showed that LSCF perovskite structure. The resulting LSCF were then pressed into pellet with ± 12 mm diameter (disc) using 4 tons at uniaxial pressure. After that the LSCF disc were sintered at 1100°C for 4 hours. The mechanical properties such as hardness, density, thermal expansion and electrical conductivity were measured. Among the LSCF composition that were prepared, the best mechanical properties was given by LSCF 7373. The membrane has hardness, coefficient of thermal expansion and electrical conductivity at 500°C of 615.31 Hv, 13.98 ppm/ $^\circ\text{C}$ and is $670.8 \times 10^{-3} \text{ S/m}$.

Keywords: Perovskite LSCF, membranes dense, *solid state* methode, mechanical properties.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



OPTIMASI KOMPOSISI PEROVSKIT $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq y \leq 0,5$ dengan interval 0,1) SEBAGAI MEMBRAN RAPAT

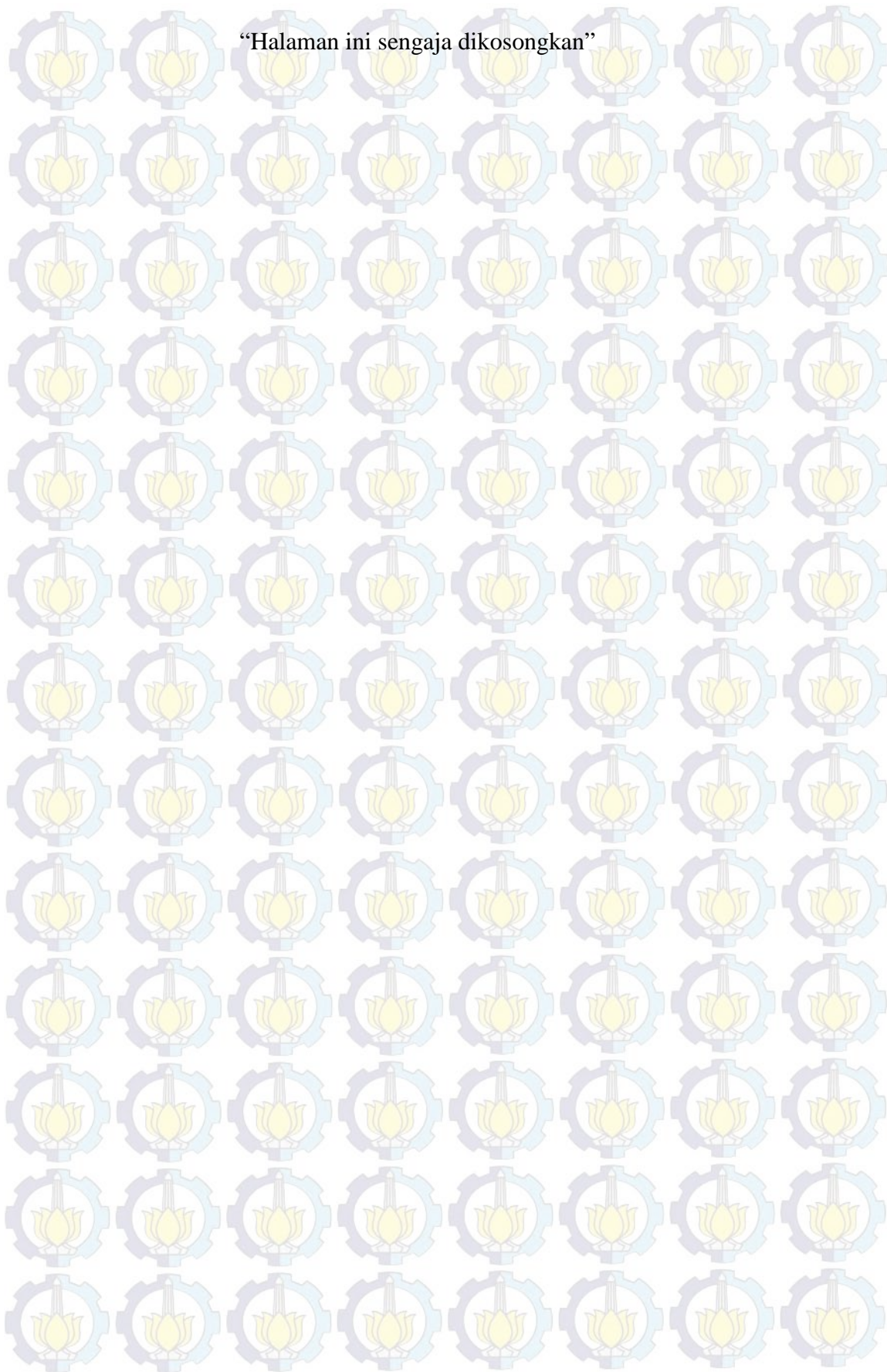
Nama Mahasiswa : Mohammad Lisief Hariyanto
NRP : 1409 201 722
Pembimbing : Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.

ABSTRAK

Oksida perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) merupakan turunan LaCoO_3 . LSCF dengan $0,1 \leq y \leq 0,5$ disintesis menggunakan *metode solid state* dan dikalsinasi pada suhu 1000°C selama 6 jam. Analisa XRD menunjukkan bahwa struktur LSCF berbentuk perovskit. LSCF yang dihasilkan selanjutnya dibuat dalam bentuk pelet (disk) dengan menggunakan tekanan uniaksial 4 ton. Setelah itu disk LSCF disinter pada suhu 1100°C selama 4 jam. Selanjutnya disk LSCF dikarakterisasi sifat mekaniknya seperti tingkat kekerasan, kerapatan, muai panas dan konduktivitas elektriknya. Komposisi LSCF yang dipreparasi memiliki sifat mekanik terbaik adalah LSCF 7373. Membran ini memiliki kekerasan, koefisien muai panas, konduktivitas elektrik pada suhu 500°C adalah 615,31 Hv, 13,98 ppm/ $^\circ\text{C}$ dan $670,8 \times 10^{-3} \text{ S/m}$.

Kata Kunci : Perovskit LSCF, membran rapat, *metode solid state*, sifat mekanik.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”




Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si.)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
Mohammad Lisief Hariyanto
NRP. 1409 201 722

Tanggal Ujian: 06 Maret 2012
Periode Wisuda: September

Disetujui oleh:



1. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

(Pembimbing I)




2. Prof. Dr. rer. nat. Irmira Kris Murwani, M. Si.
NIP. 19641224 198903 2 002

(Penguji)



3. Dr. Fahimah Martak, M. Si.
NIP. 19660703 199102 2 001

(Penguji)



4. Suprpto, M.Si., Ph.D.
NIP. 19720919199802 1

(Penguji)



Direktur Program Pascasarjana



Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP. 196404051990021001

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vii
KATAPENGANTAR	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB 2 KAJIAN PUSTAKA.....	5
2.1 Oksida Perovskit	5
2.2 Oksida Perovskit LaCoO_3 dan Turunannya	7
2.3 Oksida Perovskit sebagai Membran Penghantar Ion Oksigen	8
2.4 Preparasi Membran Oksida Perovskit	11
2.5 Karakterisasi Oksida Perovskit.....	12
2.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	13
2.5.2 SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>) ..	14
2.5.3 Ekspansi Termal dengan TMA (<i>Thermo Mechanical Analysis</i>)	16
2.5.4 Microhardness (Vickers Hardness Test)	18
2.5.5 Pengukuran Konduktivitas membran	20
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	23
3.1 Alat dan Bahan.....	23

3.1.1	Alat	23
3.1.2	Bahan	24
3.2	Prosedur Kerja	24
3.2.1	Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)..	24
3.2.2	Preparasi Membran Perovskit LSCF	25
3.2.3	Sintering Membran Perovskit LSCF.....	26
3.3.	Karakterisasi Pelet Perovskit LSCF	26
3.3.1	Analisis Kekerasan Membran.....	26
3.3.2	Analisis <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	27
3.3.3	Analisis Koefisien Muai Panas.....	27
3.3.4	Pengukuran Konduktivitas Membran LSCF	27
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN		29
4.1	Sintesis oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	29
4.2	Preparasi Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ menjadi membran	34
4.3	Karakteristik Membran LSCF	
4.3.1	Kekerasan Membran	37
4.3.2	Morfologi permukaan Membran LSCF	40
4.3.3	Muai panas Membran LSCF.....	42
4.3.4	Konduktivitas Membran LSCF	45
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN		51
5.1	Kesimpulan	51
5.2	Saran	51
DAFTAR PUSTAKA		53
LAMPIRAN-LAMPIRAN		59

DAFTAR TABEL

2.1. Hasil Analisis XRD menggunakan suhu sintering berbeda pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	14
2.2 Data suhu sintering, konduktivitas elektrik dan ekspansi termal pada Oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	16
2.3 Data Mikrohardnes pada oksida perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Al, Co, Cu, dan Fe)	19
3.1 Komposisi pereaksi dalam pembuatan 50 g LSCF	24
4.1 Pengaruh substituen Fe terhadap pergeseran sudut difraksi dan intensitas puncak perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	33
4.2 Perbandingan ukuran sampel sebelum dan sesudah disinter.....	35
4.3 Perbandingan volume membran perovskit LSCF sebelum dan sesudah disinter.....	36
4.4 Tingkat kekerasan membran perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	39
4.5 Nilai Koefisien Muai Panas Rata-Rata Membran Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	44
4.6 Data hasil konduktivitas elektrik terhadap substituen Fe pada perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	48

DAFTAR GAMBAR

2.1. Oksida Perovskit ABO_3	5
2.2. Struktur K_2NiO_4	6
2.3. Alur konversi CH_4 pada membran penghantar ion oksigen	10
2.4. Pengaruh suhu sintering terhadap kisi Kristal LSCF 6428	14
2.5. Pengaruh suhu sintering terhadap butiran membran LSCF 6428	15
2.6. Kurva ekspansi termal pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	17
2.7. Vickers Hardness	18
2.8. Grafik Nyquist dengan menunjukkan dengan adanya Warburg	20
2.9. Konduktivitas $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ pada $x=0-1$	22
3.1 Rangkaian cetakan	25
3.2 Bentuk pelet (koin)	26
3.3 Skema penggunaan LCR meter.....	28
4.1 Serbuk LSCF.....	30
4.2 Difraktogram $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	31
4.3 Difraktogram sinar X perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	32
4.4 Pengaruh substituen Fe terhadap perubahan tebal dan perubahan diameter membran perovskit LSCF	35
4.5 Pengaruh substituen Fe terhadap Shrinkage sampel perovskit LSCF.....	37
4.6 Tekanan Vickers Hardness pada membran oksida perovskit LSCF	38
4.7 Pemetaan indentasi pada membran LSCF	38
4.8 Grafik hubungan antara komposisi Fe dengan tingkat kekerasan	40
4.9 SEM membran oksida perovskit LSCF	39
4.10 Pengaruh perubahan suhu terhadap ekspansi termal pada membran oksida perovskit LSCF	43
4.11 Koefisien muai panas rata-rata membran perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	44
4.12 Spektra impedansi dari LSCF	46
4.13 Nilai konduktivitas terhadap perubahan suhu pada membran perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	47

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT penulis ucapkan, karena atas rahmat serta hidayah-Nya tesis dengan berjudul "Optimasi Komposisi Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq y \leq 0,5$) Sebagai Membran Rapat" ini dapat diselesaikan. Banyak hambatan dalam menyelesaikan penulisan tesis ini, tetapi berkat bantuan dan arahan dari dosen pembimbing dan semua pihak maka tulisan ini dapat diselesaikan.

Penyusunan Tesis ini tidak lepas dari bimbingan serta bantuan dari berbagai pihak, sehingga pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada:

1. Hamzah Fansuri, M. Si., Ph.D. selaku dosen pembimbing dan ketua jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya yang telah memberikan nasehat, arahan, dan masukan dalam penulisan Tesis ini.
2. Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani, M. Si. selaku Dosen Penguji Tesis dan Pemberi nasehat serta masukan dalam penulisan Tesis ini.
3. Kementerian Agama yang telah memberikan Beasiswa S2.
4. Kepala Laboratorium Studi Energi dan Rekayasa ITS, Kepala Laboratorium Kimia Anorganik dan Kepala Laboratorium Kimia Fisik FMIPA ITS serta Kepala Laboratorium Kimia Fisik FMIPA ITB yang telah memberikan kesempatan penulis untuk melakukan penelitian.
5. Dr. Fahimah Martak, M. Si. dan Suprpto, M. Si, Ph.D selaku Dosen Penguji Tesis.
6. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA ITS yang telah memberikan dukungan dan motivasi.
7. Istri, anak, orang tua dan mertua tercinta atas dukungan serta doanya selama ini.
8. Para sahabat, rekan-rekan S2 atas kerjasamanya, serta semua pihak yang telah mendukung penulis selama penulisan Tesis.

Besar harapan penulis agar Tesis ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.

Surabaya, Februari 2012

Penulis

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Oksida perovskit LaCoO_3 dan turunannya telah lama dikenal sebagai katalis dalam reaksi-reaksi oksidasi dan reduksi. Beberapa contoh penggunaan LaCoO_3 sebagai katalis dalam reaksi oksidasi dan reduksi yaitu pembakaran n-butana dan metana menghasilkan gas CO dan H_2 (Zhang et al., 1990), reaksi oksidasi CO dan campuran gas NO, C_3H_8 (Simonot et al., 1997) serta oksidasi CH_4 menghasilkan CO dan H_2 (Mundschau et al., 2008). Contoh penggunaan lainnya adalah oksidasi etanol secara selektif menjadi asetaldehida (Bialobok et al., 2007).

Kemampuan katalitik oksida perovskit LaCoO_3 dalam reaksi-oksidasidipengaruhi oleh mobilitas ion-ion oksigen dalam kisi kristalnya. Posisi ion-ion oksigen yang meninggalkan kisi kristalnya akan tergantikan oleh molekul oksigen yang berasal dari luar oksida perovskit LaCoO_3 . Mobilitas ion oksigen pada oksida perovskit yang tinggi menyebabkan aktivitas oksidasi yang tinggi juga (Murwani et al., 2002).

Perpindahan ion-ion oksigen di dalam kisi kristal oksida perovskit mengakibatkan kekosongan oksigen dan penurunan bilangan oksidasi logam yang berikatan dengan oksigen tersebut. Keseimbangan akan tercapai seperti semula menyebabkan logam tersebut akan mengikat oksigen dari luar oksida perovskit sehingga kembali ke bilangan oksidasi semula. Secara keseluruhan, mekanisme tersebut akhirnya tampak seolah-olah sebagai pergerakan ion oksigen dalam kisi kristal.

Mobilitas ion oksigen di dalam kisi perovskit LaCoO_3 dipengaruhi oleh beberapa faktor. Faktor pertama adalah kemampuan logam Co untuk membentuk bilangan oksidasi lebih dari satu. Bilangan oksidasi Co yang paling utama adalah +3. Penurunan bilangan oksidasi Co^{3+} menjadi Co^{2+} akan diikuti oleh lepasnya ion oksigen yang terikat kepadanya, demikian pula sebaliknya. Perubahan bilangan oksidasi tersebut dapat dilakukan dengan mensubstitusi ion Co^{3+} dengan ion lain

yang lebih mudah tereduksi. Namun ion logam tersebut harus memiliki ukuran ion yang hampir sama dengan ion Co^{3+} dan memiliki potensial reduksi standart yang lebih besar dari Co^{3+} seperti ion Ni^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , dan Fe^{3+} (Chang, 2003).

Faktor kedua adalah ukuran kristal dipengaruhi oleh logam La. Jika ukuran kristal besar maka jarak antara ion La^{3+} dengan ion O^{2-} menjadi panjang sehingga ikatannya lebih mudah lepas daripada ikatan ion Co^{3+} dengan ion O^{2-} yang memiliki ukuran kecil. Oleh karena itu ion La^{3+} dapat disubstitusi dengan ion lain yang ukurannya berbeda. Contohnya Ion-ion yang disubstitusi pada ion La^{3+} seperti ion Sr^{2+} , Ba^{2+} dan Ca^{2+} (Li et al., 1999).

Kemampuan oksida perovskit untuk mobilisasi ion-ion oksigen penyusun strukturnya membuatnya banyak digunakan sebagai bahan membran penghantar ion oksigen. Membran ini merupakan suatu bahan yang dapat menghantarkan ion oksigen melalui kisi kristalnya, bukan melalui pori-pori atau celah yang ada pada membran.

Membran penghantar ion oksigen haruslah berupa bahan yang rapat (*dense*) sehingga tidak ada peluang bagi perpindahan massa melalui celah-celah pori dan retakan pada bahan membran. Keretakan sekecil apapun tidak diperkenankan terjadi pada membran penghantar ion oksigen, karena hal ini dapat menyebabkan perpindahan oksigen yang tidak melalui reaksi oksidasi-reduksi membran sehingga selektivitas perpindahan ion oksigen sangat jauh berkurang (Wang et al., 2003, Yaremchenko et al., 2003 dan Yang et al., 2005). Jika ada keretakan, maka bukan hanya oksigen yang dapat melaluinya, namun semua molekul gas yang serupa dengan oksigenpun mampu melalui membran yang retak tersebut.

Oksida perovskit turunan LaCoO_3 telah digunakan sebagai bahan membran rapat penghantar ion oksigen. Salah satu contohnya adalah oksida perovskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ yang mempunyai permeabilitas oksigen sekitar $0.6 \text{ cm}^3/\text{min.cm}^2$ (Teraoka et al., 1991). Contoh yang lainnya adalah oksida perovskit $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ memiliki hantaran ion oksigen $0.32 \text{ cm}^3/\text{min.cm}^2$ (Li et al., 1999) dan oksida perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mempunyai hantaran ion oksigen $0.19 \text{ mL}/\text{min.cm}^2$ (Park et al., 2008).

Berdasarkan contoh di atas, membran oksida perovskit LSCF yang merupakan turunan oksida LaCoO_3 dapat digunakan sebagai penghantar ion oksigen. Walaupun oksida perovskit LSCF telah dipelajari secara luas sebagai membran penghantar ion oksigen yang cukup baik, kekuatan mekanik dari membran yang diharapkan masih belum diketahui secara pasti. Perubahan komposisi baik pada substitusi ion La^{3+} di posisi A maupun substitusi ion Co^{3+} di posisi B dapat berpengaruh pada kekuatan mekanik membran.

Contoh pengaruh jenis substituen terhadap kekuatan membran adalah perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGF) dan $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) masing-masing mempunyai tingkat kekerasan 5.6 GPa dan 7.8 GPa yang disintering pada suhu 1200 °C selama 5 jam. Di samping itu, LSCF tersebut memiliki ekspansi termal (muai panas) berkisar 13-20 ppm/°C (Lee et al., 2006). Jadi jenis substituen logam Co dari logam transisi pada membran LSCF memiliki tingkat kekerasan yang lebih baik dari substituen logam Ga dari logam utama pada membran LSGF.

Substitusi parsial pada sisi ion La^{3+} oleh Sr^{2+} menyebabkan peningkatan bilangan oksidasi pada Co^{3+} menjadi Co^{4+} . Keadaan oksidasi +4 pada Co berenergi tinggi dan hanya dapat diimbangi dengan pelepasan oksigen kisi agar diperoleh kesetimbangan muatan. Oleh karena itu, keberadaan spesies Co^{4+} pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ menyebabkan oksida perovskit tersebut lebih mudah menyerahkan oksigen kisinya (Zawadzki et al. (2010).

Kemampuan $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ dalam menyerahkan oksigen kisinya juga dapat dimodifikasi dengan mensubstitusi Co^{3+} dengan kation logam transisi dengan keadaan oksidasi yang tidak dapat ditingkatkan seperti Fe^{3+} . Kemampuan substitusi Sr pada oksida perovskit LSCF hanya dibatasi 0.4. Apabila substitusi Sr melebihi dari batas tersebut maka menyebabkan terbentuk fase selain perovskit. Sebaliknya, jika substitusi $\text{Fe} \geq 0.5$ pada $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ dan $\text{Fe} \geq 0.8$ pada $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ juga menyebabkan terbentuk fase selain perovskit (Tai et al., 1995).

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas terlihat bahwa jumlah substitusi Sr terhadap logam La dan substituen Fe terhadap Co berpengaruh terhadap struktur yang terbentuk serta kekuatan mekanik oksida perovskit yang diteliti. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian terhadap komposisi yang tepat pada membran perovskit LSCF terhadap sifat mekaniknya seperti tingkat kekerasan, kerapatan, muai panas dan konduktivitasnya.

1.3 Batasan Masalah

Substitusi Sr yang memenuhi syarat 0.4, maka dalam penelitian ini diperoleh jumlah Sr tetap yaitu 0.3. Oleh karena itu peneliti mengamati variasi substitusi logam Fe pada perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$ dengan interval 0.1) terhadap sifat mekaniknya yang meliputi tingkat kekerasan, kerapatan, muai panas dan konduktivitas membran.

1.4 Tujuan Penelitian

Sesuai dengan rumusan masalah di atas, maka penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan komposisi optimal perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$ dengan interval 0.1) sebagai membran yang memiliki tingkat kekerasan dan kerapatan paling baik, muai panas yang rendah dan konduktivitas yang baik pula.

1.5 Manfaat Penelitian

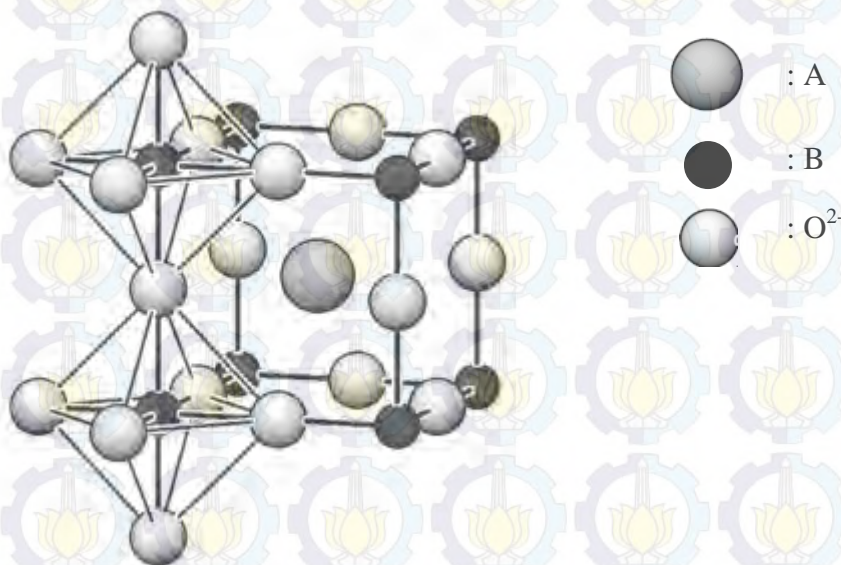
Hasil penelitian ini diharapkan mendapatkan informasi komposisi perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ yang lebih lengkap sebagai membran yang memiliki tingkat kekerasan dan kerapatan paling baik, muai panas yang rendah serta konduktivitas yang baik pula. Sehingga selanjutnya dapat dikembangkan sebagai penghantar ion oksigen dalam reaksi oksidasi parsial metana menjadi *syn-gas* maupun produk lainnya.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Oksida Perovskit

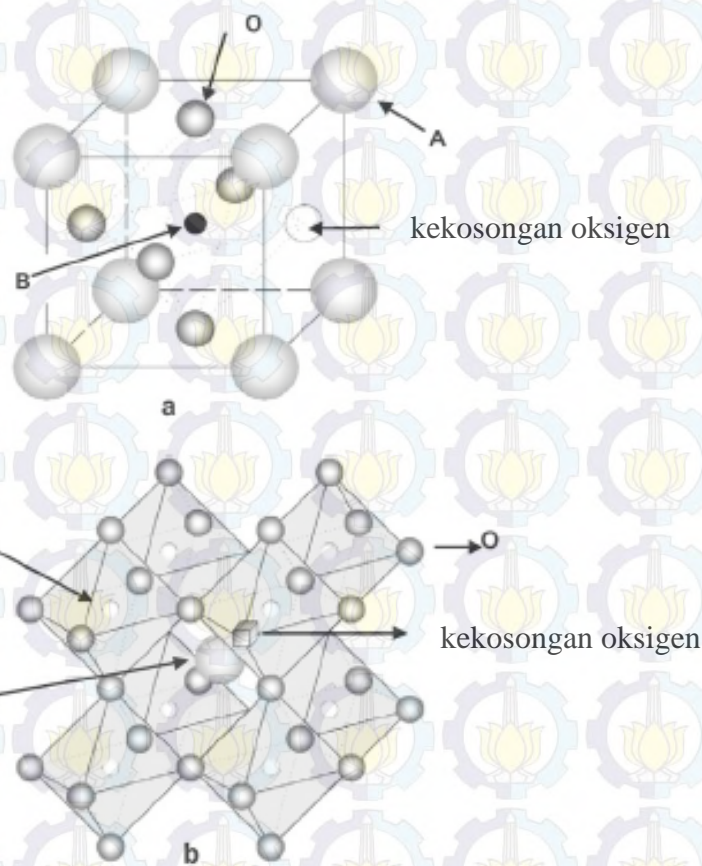
Oksida perovskit adalah oksida logam yang memiliki rumus umum ABO_3 , dimana A merupakan ion-ion logam yang terletak pada blok s, d, atau f dan memiliki ukuran yang lebih besar, sedangkan B merupakan ion-ion logam transisi (Tien-Thao et al., 2007). Total muatan ion dari kedua logam tersebut haruslah 6 agar terjadi keseimbangan muatan dengan muatan negatif 6 yang dibawa oleh tiga ion oksigen (Zeng et al., 2007). Gambar kisi kristal oksida perovskit ABO_3 dapat ditunjukkan pada Gambar 2.1, yang mana pada posisi A ditempati oleh kation yang berdiameter lebih besar meliputi La^{3+} , Sr^{2+} dan Ca^{2+} dan sebagainya. Sedangkan pada posisi B ditempati oleh unsur-unsur golongan logam transisi yang memiliki ukuran lebih kecil meliputi Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , Ru^{3+} dan lain sebagainya.



Gambar 2.1 Oksida Perovskit ABO_3 (Müller, 2006)

Oksida berstruktur perovskit ini dibatasi oleh ukuran relatif kation A dan B, bila jumlah muatan kedua kation tersebut sama dengan 6. Besar relatif ruang yang ditempati oleh kation A dan B berakibat struktur perovskit ini seperti sering

dijumpai pada oksida ABO_3 yang terbentuk dengan satu kation yang berukuran besar dan satu yang berukuran kecil. Dalam beberapa oksida yang lebih rumit posisi A dan B pada perovskit diisi oleh dua atau lebih kation. Contohnya adalah $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ yang merupakan perovskit dengan Ba dan Sr pada posisi A serta Co dan Fe pada posisi B (Zeng et al., 2007). Struktur tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.2



Gambar 2.2 Struktur Kubus Kisi Oksida Perovskit ABO_3 (Zeng et al., 2007)

Oksida perovskit ABO_3 memiliki kelebihan-kelebihan, diantaranya yang pertama adalah sebagian dari ion-ion oksigen penyusun strukturnya dapat dilepaskan (oksida perovskit mengalami reduksi) tanpa dirinya mengalami perubahan struktur perovskit. Kekosongan ion oksigen yang terbentuk ini selanjutnya dapat diisi kembali oleh ion oksigen lain melalui reaksi reoksidasi, sehingga oksida perovskit dapat berperan sebagai oksidator atau sumber oksigen

bagi suatu reaksi oksidasi yang bersifat reversibel (Goldwasser et al., 2005). Kelebihan kedua yaitu kation-kation A dan B pada oksida perovskit ABO_3 dapat disubstitusi secara isomorfis dengan kation lainnya, baik dengan bilangan oksidasi yang sama maupun berbeda (Tien-Thao et al., 2007). Kelebihan yang ketiga adalah jika oksida perovskit dibuat menjadi membran padat, maka oksida perovskit memiliki daya hantar ion oksigen yang tinggi dan selektif (Maulidah, et al., 2010).

2.2 Oksida Perovskit $LaCoO_3$ dan Turunannya

Oksida perovskit $LaCoO_3$ telah lama dikenal sebagai katalis dalam reaksi-reaksi oksidasi dan reduksi. Beberapa contoh penggunaan $LaCoO_3$ sebagai katalis dalam reaksi oksidasi dan reduksi adalah pada reaksi oksidasi CO pada suhu rendah (Simonot et al., 1997). Fansuri dan Onggo (1998 and 1999) melakukan penelitian mengenai aktivitas katalitik untuk reaksi oksidasi oksida perovskit $LaCoO_3$. Katalis model $LaCoO_3$ juga dapat beraksi dengan SO_2 membentuk $La_2(SO_4)_3$, $La_2(SO_3)_3$, $La_2O_2SO_4$ dan jenis CoO selama dialiri gas SO_2 (Zhu et al., 2001). Contoh lainnya juga telah dilaporkan oleh Bialobok et al. (2007) yang melaporkan $LaCoO_3$ dapat digunakan untuk pembakaran etanol yang menghasilkan selektivitas tinggi terhadap pembentukan asetaldehida (ACA).

Oksida perovskit berbasis $LaCoO_3$ terbukti mempunyai sifat reduksi dan oksidasi yang baik, memiliki aktivitas dan selektivitas yang baik jika diaplikasikan sebagai katalis, serta dapat menghantarkan ion oksigen dengan fluks oksigen yang tinggi (Yang et al., 2005; Wang et al., 2003 dan Yaremchenko et al., 2003), sehingga bisa diaplikasikan sebagai membran penghantar ion oksigen. Oksida perovskit dapat mempertahankan strukturnya ketika mengalami reduksi dan dapat dioksidasi dengan tingkat kestabilan struktur yang relatif sama. Selain itu, komponen penyusun oksida perovskit juga dapat disubstitusi secara isomorfis dengan kation-kation sejenis atau yang berukuran sama yang memiliki sifat-sifat yang hampir sama pula (Tien-Thao et al., 2007).

Turunan oksida perovskit berbasis $LaCoO_3$ juga menunjukkan aktifitas yang baik dalam proses oksidasi selektif gas metana menjadi *syngas*. Sebagai contohnya adalah $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (Tai et al., 1995), $La_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-\delta}$ (Yaremchenko et al., 2003) serta $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

(Yang et al., 2005). Selektifitas dan reaktifitas oksigen kisi pada oksida perovskit turunan LaCoO_3 bergantung pada struktur kisinya yang dapat dimodifikasi dengan melakukan substitusi isomorfis, baik pada posisi kisi yang ditempati oleh ion lantanum (La) maupun Cobalt (Co) dengan ion-ion sejenis.

Menurut Zawadzki et al. (2010), substitusi parsial pada sisi ion La^{3+} oleh Sr^{2+} menyebabkan peningkatan bilangan oksidasi pada Co^{3+} menjadi Co^{4+} . Keadaan oksidasi +4 pada Co berenergi tinggi dan hanya dapat diimbangi dengan pelepasan oksigen kisi agar diperoleh kesetimbangan muatan. Oleh karena itu, keberadaan spesies Co^{4+} pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ menyebabkan oksida perovskit tersebut lebih mudah menyerahkan oksigen kisinya.

Kemampuan $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ dalam menyerahkan oksigen kisinya juga dapat dimodifikasi dengan mensubstitusi Co^{3+} dengan kation logam transisi dengan keadaan oksidasi yang tidak dapat ditingkatkan seperti Fe^{3+} (Tai et al., 1995). Ion Fe^{3+} lebih mudah direduksi menjadi Fe^{2+} ($E^0 = +0.771 \text{ V}$) dibandingkan dengan Co^{3+} menjadi Co^{2+} ($E^0 = +1.842 \text{ V}$). Pada $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, semakin sedikit jumlah ion Co^{3+} yang dapat dioksidasi menjadi ion Co^{4+} karena adanya Fe^{3+} . Akibatnya, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ akan lebih mudah lagi melepaskan oksigen kisinya agar diperoleh kesetimbangan muatan pada keadaan oksidasi kation-kation yang energinya paling rendah.

Kemampuan oksida perovskit turunan LaCoO_3 dalam menyerahkan/melepaskan oksigen kisinya dilaporkan oleh Teroaka et al. (1991) dalam aplikasi membran penghantar ion oksigen. Penulis tersebut mengungkapkan bahwa permeabilitas oksigen dan konduktivitas ion oksigen pada suatu seri oksida perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) mengikuti urutan $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$. Hal ini karena logam Ni maupun Cu dalam keadaan bilangan oksidasi +2 sehingga saat disubstitusikan pada Co maka terjadi peningkatan jumlah spesies Co^{4+} yang selanjutnya akan mendorong terjadinya pelepasan ion oksigen kisi.

2.3 Oksida Perovskit sebagai Membran Penghantar Ion Oksigen

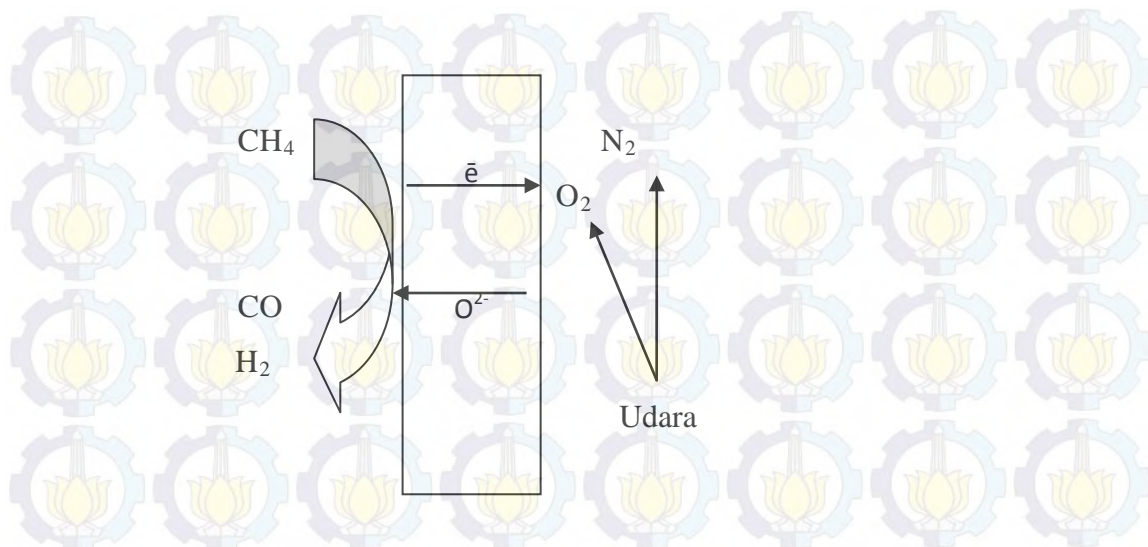
Sebagaimana telah disebutkan sebelumnya, salah satu aplikasi dari sifat oksida perovskit berbasis LaCoO_3 yang dapat melepaskan oksigen kisinya adalah

penghantar ion oksigen. Beberapa peneliti melaporkan bahwa oksida perovskit memiliki fluks oksigen yang tinggi (Yang et al., 2005; Wang et al., 2003 dan Yaremchenko et al., 2003). Kemampuannya dalam mempertahankan struktur sangat diperlukan dalam aplikasi membran penghantar ion oksigen.

Membran penghantar ion oksigen haruslah berupa bahan yang rapat (*dense*) sehingga tidak ada peluang bagi perpindahan massa melalui celah-celah pori dan retakan pada bahan membran. Keretakan sekecil apapun tidak diperkenankan terjadi pada membran penghantar ion oksigen karena hal ini dapat menyebabkan perpindahan massa yang tidak melalui reaksi oksidasi-reduksi internal. Perpindahan seperti ini menyebabkan penurunan selektivitas perpindahan ion oksigen.

Oksida perovskit LaCoO_3 yang digunakan sebagai membran penghantar ion oksigen harus berupa bahan yang rapat, tidak berpori dan tidak ada celah bagi terjadinya difusi gas melalui retakan-retakan pada membrannya. Namun berbagai penelitian melaporkan bahwa membran penghantar ion oksigen berbahan oksida perovskit mudah pecah atau retak jika terpapar oleh perubahan suhu dan tekanan yang mendadak (Wang et al., 2003, Hamakawa et al., 2006 dan Tong et al., 2006).

Kemampuan membran oksida perovskit dalam menghantarkan ion oksigen juga menarik perhatian peneliti untuk memanfaatkannya dalam proses oksidasi parsial yang memerlukan kontrol oksigen yang ketat. Salah satu aplikasinya adalah dalam reaksi oksidasi parsial gas metana. Produk-produk oksidasi parsial metana memiliki nilai tambah, diantaranya adalah berfasa terkondensasi (metanol, formaldehida dsb) atau merupakan precursor bagi produk bernilai tambah lainnya (CO dan H_2). Produk-produk itu hanya dapat dihasilkan dengan kontrol oksigen yang sangat ketat dan tingkat konversi yang rendah. Penggunaan membran penghantar ion oksigen diharapkan dapat membantu pengendalian oksigen yang digunakan dalam reaksi oksidasi parsial yang berlangsung. Gambar 2.3 menggambarkan alur konversi CH_4 yang diperkirakan terjadi jika menggunakan membran penghantar ion oksigen. Pada sisi satu membran disediakan untuk CH_4 dan sisi yang satunya digunakan untuk udara sebagai sumber oksigen.



Gambar 2.3 Alur konversi CH_4 pada membran penghantar ion oksigen (Bredesen et al., 2004)

Takahashi et al. (2010) dalam penelitiannya menjelaskan bahwa perbedaan potensial elektrokimia pada sisi yang berbeda pada membran menyebabkan oksigen menembus melalui membran dalam bentuk ion oksida. Pada permukaan anoda, katalis selalu mengaktifkan reaksi oksidasi parsial CH_4 sehingga dapat menyerap oksigen, akibatnya dihasilkannya *syngas* yaitu CO dan H_2 .

Beberapa membran oksida perovskit LaCoO_3 dan turunannya menjadi subjek yang menarik bagi banyak peneliti. Diantaranya adalah sebagai membran untuk pemisahan gas (Sogaard et al., 2006, Kharton et al., 2006 dan Ovenstone et al., 2008), bahan katode sel bahan bakar padatan oksida (*Solid Oxide Fuel Cell*) dan katalis (Mundschau et al., 2008), oksida perovskit $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) sebagai membran penghantar ion oksigen (Park et al., 2008) dan oksida perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (Zeng et al., 2007).

Takahashi et al. (2010) melaporkan kinerja membran perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF) sebagai membran katalis pada reaksi oksidasi parsial metana menjadi *syngas*. Komposisi optimal yang dilaporkan pada penelitian tersebut yaitu diperoleh permeasi oksigen $10.5 \text{ cm}^3/\text{menit.cm}^2$ dan konversi gas CH_4 60 % serta selektivitas 99.9 % pada kondisi suhu 900°C .

2.4 Preparasi Membran Oksida Perovskit

Sintesis oksida perovskit dapat dilakukan dengan menggunakan tiga metode yaitu metode *solid state*, kopresipitasi dan sol gel. Metode *Solid-State* dilakukan dengan cara mencampur beberapa padatan dari oksida, karbonat, hidroksida maupun garam.

Metode *Kopresipitasi* dilakukan dengan mencampurkan beberapa serbuk dalam agen pelarut, kemudian diikuti penyaringan, pengeringan dan dipanaskan hingga membentuk kristal. Metode *Sol-Gel* adalah mencampurkan beberapa garam-garam larutan hingga homogen kemudian dilakukan pemanasan untuk menghilangkan kelebihan air pada suhu rendah sampai membentuk gel (Sunarso et al., 2008).

Pembuatan oksida perovskit untuk aplikasi membran penghantar ion oksigen banyak dilakukan dengan metode *solid state* seperti yang dilakukan oleh Ovenstone et al. (2008), Mundschau et al. (2008) dan Lee et al. (2006). Berbeda dengan sintesis oksida perovskit sebagai katalis yang lebih cocok jika menggunakan metode kopresipitasi dan sol gel karena dapat menghasilkan produk dengan luas permukaan tinggi, membran penghantar ion oksigen lebih mengutamakan kerapatan membran serta ketepatan komposisinya. Oleh karena itu, metode *solid state* merupakan metode sintesis yang paling cocok digunakan dalam membuat membran penghantar ion oksigen berbasis oksida perovskit.

Metode *solid state* akan menghasilkan produk dengan komposisi yang sama dengan komposisi pada pereaksi asalnya. Dalam metode *solid state*, tidak ada sejumlah komponen pereaksi yang hilang ataupun berkurang dalam proses sintesis seperti penguapan atau belum terendapkan. Reaksi dapat terjadi dalam keadaan padat melalui terjadinya difusi pada kontak antar muka padatan yang direaksikan.

Campuran yang terjadi pada metode *solid state* tersebut terdiri dari partikel-partikel dan terdapat ruang kosong yang kemudian kation berpindah sepanjang batasan kontak antar partikel yang terbentuk. Pada umumnya reaksi ini berlangsung sangat lambat dan proses difusinya sangat lama. Oleh karena itu untuk mempercepat terjadinya reaksi maka dilakukan beberapa tahapan. Tahapan yang pertama yaitu melakukan grinding pada campuran secara periodik

menggunakan *ballmill* dilengkapi dengan bola-bola alumina atau zirkonia selama 16-24 jam.

Tahap kedua dilakukan peningkatan suhu reaksi agar partikel memiliki energi lebih untuk bergerak dan berpindah. Peningkatan suhu tersebut disebut dengan kalsinasi yaitu proses pemanasan suatu benda hingga temperaturnya tinggi, tetapi masih dibawah suhu sintering. Variasi suhu kalsinasi seperti LSCF 8228 adalah 850-1100 °C (Park et al., 2008), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x, y \leq 0.5$) suhu kalsinasi 1000 °C selama 6 jam (Maulidah, 2010). Kemudian tahap ketiga yaitu memberikan tekanan pada campuran tersebut dengan tujuan untuk meningkatkan intensitas kontak antar partikel.

Tekanan yang diberikan pada campuran tersebut dilakukan secara uniaksial dengan menggunakan press hidroulik (Faucheux et al, 2008). Selain itu tujuan memberikan tekanan adalah untuk mendapatkan kerapatan/densitas yang lebih homogen. Semakin rapat partikel-partikelnya maka semakin sedikit ruang-ruang kosong yang terbentuk dan sebaliknya. Disamping kerapatan, ketebalan dari suatu membran juga berpengaruh terhadap permeasi oksigen. Membran yang tipis lebih efisien jika dibandingkan dengan membran yang tebal untuk permeasi oksigen. Tekanan dilakukan untuk pembentukan membran berbentuk pelet (disk). Besarnya tekanan yang diberikan adalah 125 MPa atau 3.5 ton (Marius et al., 2009) atau 100-150 MPa atau 3- 4.5 ton (Jung et al., 2010).

2.5 Karakterisasi Oksida Perovskit

Setelah 3 tahap dilakukan, kerapatan (densitas) membran juga dapat dilakukan dengan proses sintering. Proses sintering adalah proses pemanasan hingga hampir meleleh tetapi di atas suhu kalsinasi. Semakin tinggi suhu dan waktu sintering, maka densitas membran semakin meningkat. Tujuan dilakukan proses sintering adalah untuk meningkatkan kekuatan ikatan dari partikel-partikel. Selama proses sintering ada beberapa tahapan-tahapan yang terjadi dalam reaksi, yaitu pertama terjadinya pelepasan ikatan, kemudian terjadinya penghilangan cairan. Penahanan suhu rendah berkisar ratusan derajat dapat dilakukan dengan tujuan untuk menghindari penguapan secara cepat sehingga sampel yang

terbentuk tidak rusak. Proses sintering dilakukan pada suhu 1100-1250 °C selama 4 jam (Xu et al., 2004).

Proses kedua adalah peningkatan proses homogenisasi kimia atau terjadinya reaksi pada komponen serbuk. Kemudian dilakukan peningkatan suhu yang diinginkan secara bertahap hingga mencapai suhu sintering. Setelah suhu sintering tercapai maka terjadi proses pendinginan dibawah suhu temperatur ruang. Pada umumnya saat terjadi pendinginan diperlukan waktu yang lebih lama jika dibandingkan saat kenaikan temperatur mencapai suhu sintering.

Pada saat terjadi proses sintering, membran mengalami pengerutan akibat dari penggabungan butiran setelah penambahan suhu dan waktu yang lebih dikenal dengan istilah “*Shrinkage*”. Menurut Wang et al. (2009) melaporkan *shrinkage* dari suatu membran dapat dihitung menggunakan rumus pada persamaan 2.1 yaitu:

$$\left(1 - \frac{D}{D_0}\right) \times 100 \% \quad (2.1)$$

Keterangan:

D : diameter membran setelah disinter

D₀ : diameter membran sebelum disinter

Kemudian setelah dilakukan proses sintering maka membran tersebut dilakukan karakterisasi. Karakterisasi tersebut meliputi XRD, SEM, TMA, vicker hardness dan LCR meter.

2.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Pada dasarnya metode ini digunakan untuk analisis kualitatif, walaupun secara kuantitatif telah sering digunakan. Analisis ini merupakan metode yang bersifat tak merusak, yang berarti bahwa sampel tidak dipengaruhi oleh analisis dan masih dapat digunakan untuk analisis lain. Akan tetapi metode ini tidak dapat diterapkan untuk bahan yang bersifat amorf atau nonkristalin.

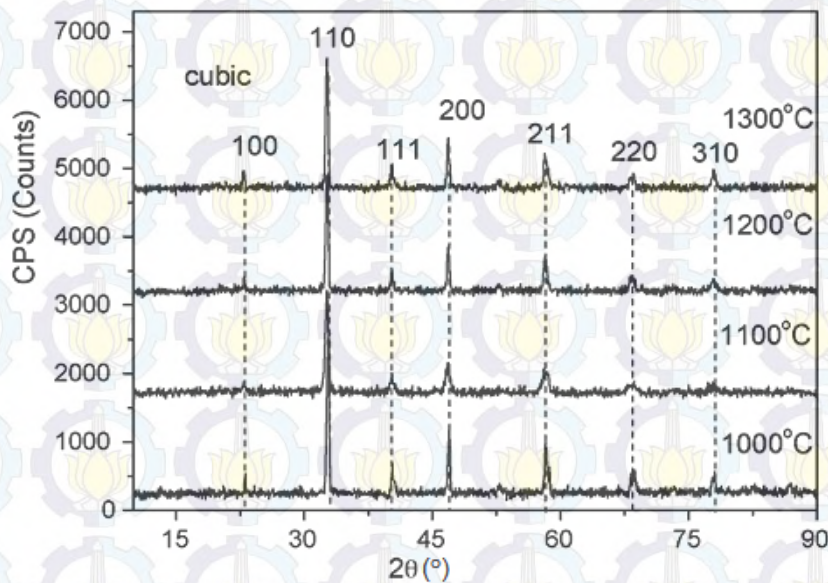
Tai et al. (1995) melaporkan bahwa komposisi Fe pada La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ dan suhu sintering mempengaruhi tingkat kerapatan sampel. Semakin banyak komposisi Fe yang ditambahkan dan semakin tinggi suhu sintering maka kerapatan sampel berkurang, hal itu ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Hasil Analisis XRD menggunakan suhu sintering berbeda pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Komposisi Fe (y)	Suhu Sintering (°C)	Kerapatan sintering (% T.D)	Kerapatan XRD (g/cm^3)	Sruktur perovskit pada Suhu sintering
0.1	1300	90	6.92	Rombohedral
0.2	1300	90	6.89	Rombohedral
0.3	1325	90	6.83	Rombohedral
0.4	1325	90	6.82	Rombohedral
0.5	1330	88	6.79	Rombohedral

(Sumber : Tai et al., 1995)

Membran perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ setelah disintering dengan suhu 1000 – 1300 °C selama 5 jam di udara, pola XRD ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Pengaruh suhu sintering terhadap kisi Kristal LSCF 6428 (Zeng et al., 2007)

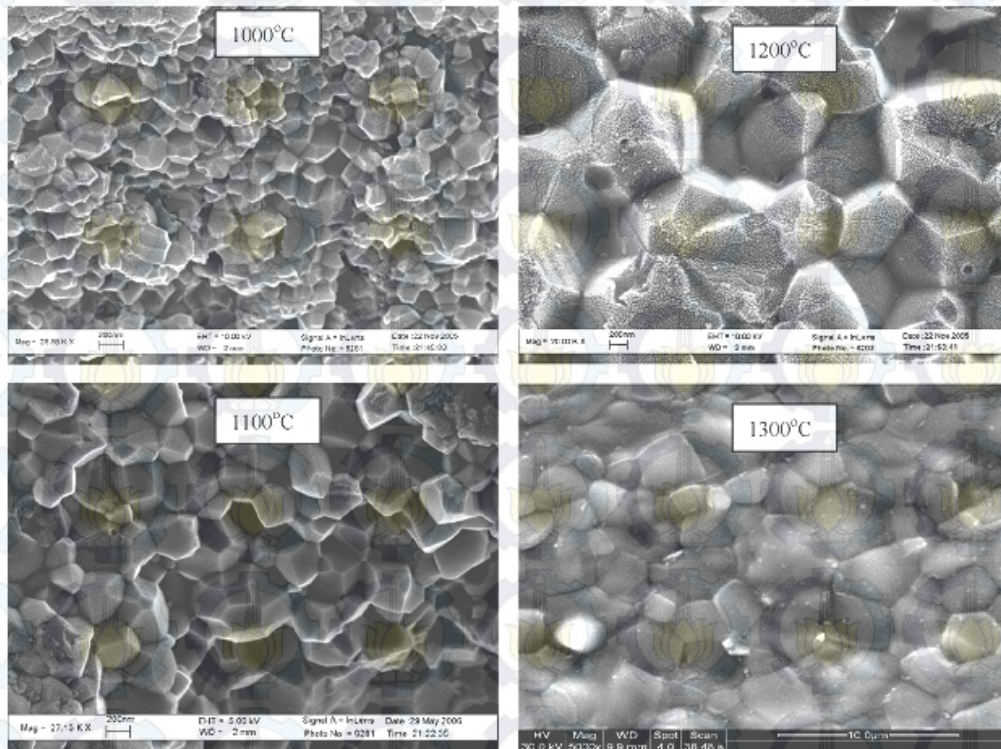
2.5.2 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Kerapatan partikel pada suhu sintering yang berbeda dapat diamati dengan SEM seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Hasil penelitian menunjukkan bahwa suhu sintering terbaik adalah 1100 °C, hal ini dikarenakan pada suhu yang

lebih tinggi terjadi pelelehan sehingga menyebabkan sampel rusak. Sebaliknya pada suhu dibawah 1100 °C masih tampak kerapatan yang rendah.

Kerapatan suatu membran juga dipengaruhi oleh banyak atau sedikit jumlah komposisi penyusun membran tersebut. Dari kerapatan tersebut dapat terlihat batas butiran partikel penyusun membran oksida tersebut melalui SEM.

Selain itu juga, kerapatan dipengaruhi oleh tekanan dan waktu yang diberikan terhadap membran saat membentuk pelet. Perbedaan tekanan maupun waktu yang diberikan menyebabkan kerapatan pada membran juga berbeda meskipun dilakukan pada suhu sintering yang sama.



Gambar 2.5 Pengaruh suhu sintering terhadap butiran membran LSCF 6428 (Zeng et al., 2007)

Di samping itu sampel oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ yang terbentuk selain dipengaruhi suhu sintering juga dipengaruhi oleh unsur Sr dan Fe. Pengaruh substituen Sr dan Fe dapat ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Data suhu sintering, konduktivitas elektrik dan ekspansi termal pada Oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Sampel (x-y)	Suhu sintering (°C)	Densitas (g/cm ³)	Konduktivitas (S/cm) 600 °C	TEC 30-1000 °C (K ⁻¹ /10 ⁻⁶)
0.7 – 0.1	1320	5.61	1369	19.2
0.7 – 0.2	1320	5.54	480	21
0.7 – 0.3	1360	5.55	286	24.7
0.7 – 0.4	1370	5.57	173	24.1
0.7 – 0.5	1400	4.99	132	23.5
0.2 – 0.8	1370	5.63	77	14.8
0.3 - 0.8	1370	5.57	159	16
0.4 – 0.8	1370	5.52	275	17.5

(sumber : Petric et al., 2000)

2.5.3 Ekspansi Termal dengan TMA (*Thermo Mechanical Analysis*)

Ekspansi termal diuji dengan Thermal Mechanical analysis (TMA), TMA digunakan untuk mengkarakterisasi sifat termal dari sampel khususnya ekspansi termal, koefisien ekspansi termal didefinisikan sebagai perbandingan perubahan panjang per panjang awal kali perubahan waktu (Radovic, 2008). Persamaan tersebut dapat dilihat pada persamaan 2.2 sebagai berikut:

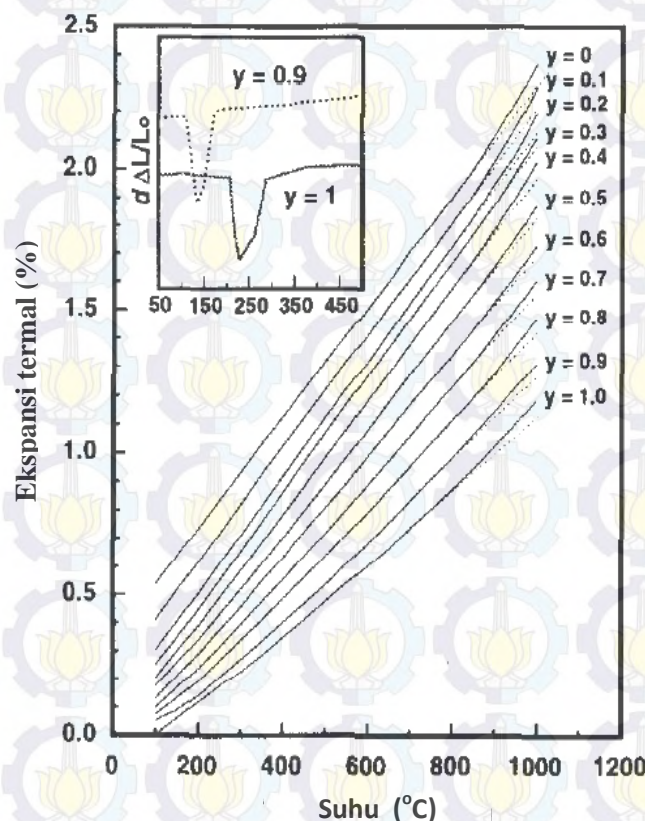
$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \quad (2.2)$$

Tidak seperti gas atau cairan, bahan padat cenderung mempertahankan bentuk mereka ketika mengalami ekspansi termal. Ekspansi termal pada umumnya berkurang dengan meningkatnya ikatan energi, yang juga memiliki efek pada kekerasan zat padat, jadi, semakin keras bahan maka cenderung memiliki ekspansi termal yang lebih rendah.

Koefisien ekspansi termal menggambarkan bagaimana perubahan ukuran partikel terhadap perubahan suhu, khususnya mengukur perubahan fraksional dalam ukuran per derajat perubahan suhu pada tekanan konstan. Beberapa jenis

koefisien telah dikembangkan: volume, luas dan panjang yang digunakan tergantung pada aplikasi tertentu dan dimensi yang diinginkan. Untuk padatan, yang berkaitan dengan perubahan panjang atau luas. Zat yang memuai pada tingkat yang sama dalam segala arah disebut isotropik.

Contoh pengaruh substituen Sr terhadap La dan Fe terhadap Co terhadap sifat-sifat membran oksida LaCoO_3 seperti ekspansi termalnya. Semakin banyak jumlah Sr yang disubstitusi pada La maka ukuran kerapatan partikel semakin kecil akibatnya sifat konduktivitas elektrik dan ekspansi termalnya menjadi besar. Begitu juga substitusi Fe terhadap Co semakin banyak maka kerapatan partikel semakin kecil. Namun sebaliknya sifat konduktivitas elektrik dan ekspansi termalnya semakin kecil. Hal ini juga disampaikan dalam penelitian yang dilakukan oleh Tai et al. (1995) bahwa dengan meningkatnya kadar Fe menyebabkan penurunan fase seperti yang di tunjukkan pada Gambar 2.6.

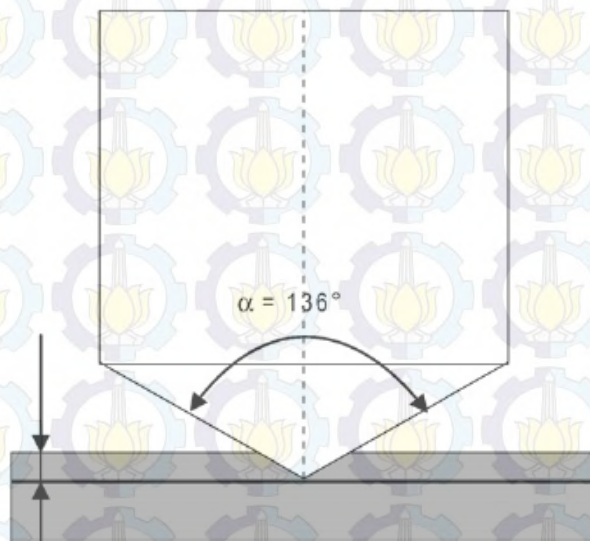


Gambar 2.6 Kurva ekspansi termal pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Tai et al., 1995)

Ada dua hal kemungkinan mekanisme yang dapat menjelaskan pemuaiannya yaitu (i) mekanisme dimensional adalah terjadi peningkatan ukuran rata-rata kation transisi karena substitusi kation besar $B^{(n-1)+}$ dengan kation yang lebih kecil B^+ sebagai hasil reduksi. Efek tersebut terjadi secara simultan dengan pembentukan kekosongan oksigen untuk menetralkan muatannya. (ii) mekanisme terjadi karena adanya repulsi muatan (*repulsion force*) antara kation-kation B yang berdekatan saat ion-ion oksigen dilepas dari kisi. Ketika oksigen terlepas dari kisi, elektron-elektronnya berpindah pada bidang antara kation dengan anion yang menghasilkan pemuaiannya pada kisi (Huang et al., 2009).

2.5.4 Microhardness (Vickers Hardness Test)

Microhardness merupakan uji Kekerasan sampel. Uji kekerasan dilakukan dengan menggunakan indenter berlian yang berbentuk piramida dengan dasar persegi dan sudut 136° antar permukaan dasar, seperti terlihat pada Gambar 2.7. beban yang diberikan terhadap sampel dari 1 sampai 100 kgf. Beban biasanya dilakukan selama 10 sampai 30 detik. Kedua diagonal dari kiri lekukan di permukaan material setelah pengangkatan beban diukur dengan menggunakan mikroskop kemudian dihitung rata-ratanya. Begitu juga Luas permukaan miring lekukan dihitung. Kekerasan Vickers adalah perbandingan nilai beban kgf terhadap luas mm persegi lekukan (F/S).



Gambar 2.7 Vickers Hardness (Shakell et al., 2007)

Rumus untuk hasil pengukuran hardness vickers adalah :

$$H_V = k \frac{F}{S} = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (2.3)$$

Dimana :

H_V : Hardness Vickers ($H_V = 9.807 \text{ MPa}$)

k : konstanta ($k = 1/gn = 1/9.806650 \approx 0.102$)

F : kekuatan tes (0.1 - 1N)

S : luas permukaan indentasi (mm^2)

d : panjang rata-rata dari dua diagonal indenter (136°)

Jenis substituen berpengaruh terhadap kekuatan membran perovskit. Lee et al. (2006) melaporkan perovskit LSGF dan LSCF masing-masing mempunyai tingkat kekerasan 5.6 GPa dan 7.8 GPa yang disintering pada suhu 1200°C selama 5 jam. Jadi jenis substituen logam Co dari logam transisi pada membran LSCF memiliki tingkat kekerasan yang lebih baik dari substituen logam Ga dari logam utama pada membran LSGF.

Pada penelitian yang lain Fu and wang (2011) melaporkan tingkat kekerasan membran perovskit berbasis LaCoO_3 yaitu perovskit $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Al, Co, Cu, dan Fe}$) dipengaruhi oleh substituenya. Tabel 2.3 merupakan data hasil substitusi dari berbagai logam terhadap perovskit tersebut.

Tabel 2.3 Data Mikrohardnes pada oksida perovskit $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Al, Co, Cu, dan Fe}$)

Logam M	Mikrohardness (H_v)
Al	7.35 ± 0.41
Co	9.04 ± 0.54
Cu	9.85 ± 0.34
Fe	7.35 ± 0.42

(Sumber : Fu and wang, 2011)

2.5.5 Pengukuran Konduktivitas membran

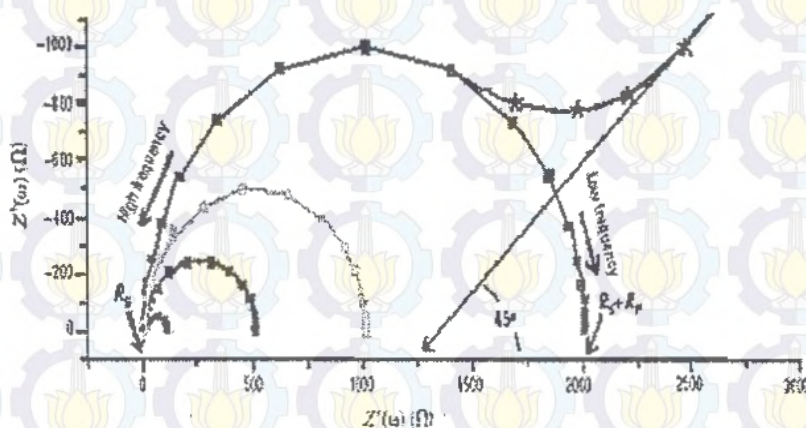
Konduktivitas membran LSCF diukur dengan metode impedansi menggunakan LCR meter. Pengukuran konduktivitas ion oksigen dilakukan pada suhu 300 sampai 500 °C.

Menurut Prihandoko dan Triwibowo (2007), konduktivitas elektrik diukur berdasarkan data impedansi (Z) total. Data impedansi total (kompleks) dapat diperoleh dari impedansi real (Z') dan impedansi imajiner (Z'') yang dihubungkan pada persamaan berikut:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.4)$$

dengan $i = \sqrt{-1}$

Jika nilai impedansi real (Z') diproyeksikan pada sumbu X dan nilai impedansi imajiner (Z'') diproyeksikan pada sumbu Y, maka akan diperoleh grafik seperti ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Grafik Nyquist dengan menunjukkan dengan adanya Warburg (Prihandoko dan Triwibowo, 2007)

Grafik pada Gambar 2.8 disebut grafik Nyquist. Pada grafik terlihat impedansi Warburg yang ditunjukkan oleh garis 45° pada frekuensi rendah. Impedansi Warburg disebabkan oleh transfer muatan ke dan dari elektrode. Dari persamaan sebelumnya, maka impedansi total :

$$|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \quad (2.5)$$

Maka notasi impedansi kompleks adalah :

$$Z = R_{tot} - i/\omega.Cdl \quad (2.6)$$

Untuk mendapatkan nilai R_{tot} , maka harus mendapatkan $Z''=0$ dengan cara menghubungkan antara imajiner (Z'') dengan real (Z') membentuk setengah lingkaran seperti pada Gambar 2.8. Dari nilai $Z=R_{tot}$ ini, dapat menentukan konduktivitas bahan dengan menggunakan persamaan :

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.7)$$

dimana:

R = Resistensi bahan (Ohm)

ρ = hambatan jenis bahan (ohm.m)

l = tebal bahan (m)

A = luas penampang bahan (m^2)

karena $\sigma = 1/\rho$, maka rumus persamaan menjadi:

$$\sigma = \frac{1}{R.A} \quad (2.8)$$

dimana :

σ = Konduktivitas ($\Omega^{-1}.m^{-1}$) atau (S/m)

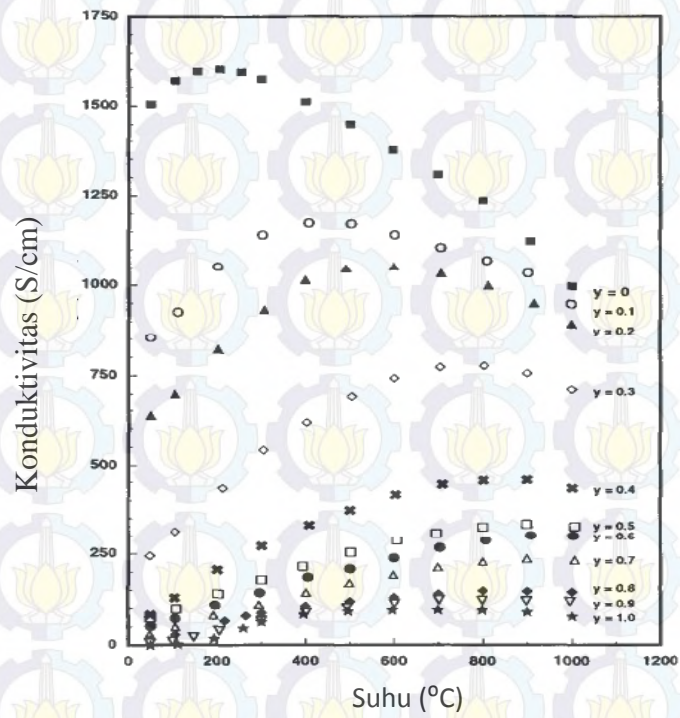
l = tebal sampel (m)

R = Resistensi bahan (Ω)

A = luas penampang elektode (m^2)

Impedansi kompleks akan digunakan untuk menguji interaksi antara komponen elektrode dan elektrolit dalam kemampuan migrasi dari elektron dan ioniknya dalam penelitian ini.

Nilai konduktivitas dipengaruhi oleh komposisi membran. Menurut Teroaka et al. (1988) melaporkan nilai konduktivitas meningkat dengan naiknya jumlah substituen Sr tetapi konduktivitas akan menurun dengan bertambahnya substituen Fe pada perovskit $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$. Konduktivitas ion membran $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ dengan $x=0-1$ yang ditunjukkan pada Gambar 2.9. semakin kecil dengan bertambahnya jumlah substituen Fe.



Gambar 2.9 Konduktivitas $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ pada $x=0-1$ (Tai et al., 1995)

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini dilakukan optimasi jumlah Fe yang disubsitusikan pada Co dalam oksida perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$ dengan interval 0.1). Oksida perovskit tersebut akan digunakan sebagai membran penghantar ion oksigen yang perlu memiliki sifat tidak mudah retak pada suhu tinggi, tidak berpori dan memiliki kerapatan yang tinggi. Dalam mencapai tujuan tersebut, penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap yaitu sintesis serbuk oksida perovskit LSCF beserta karakterisasinya diikuti dengan preparasi dan karakterisasi membran berbentuk pelet (koin) berdiameter ± 12 mm dengan ketebalan sekitar ± 2 mm.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan meliputi alat-alat preparasi dan karakterisasi. Peralatan preparasi meliputi alat-alat yang digunakan dan terdapat di Laboratorium Studi Energi dan Rekayasa ITS. Alat preparasi meliputi alat-alat gelas dan keramik seperti gelas beaker, krusibel porselin, cawan penguap dan sebagainya. Ball mill di Laboratorium Kimia Fisik ITS digunakan untuk menghaluskan dan mencampur bahan baku berupa serbuk oksida dari komponen penyusun LSCF.

Alat-alat yang digunakan dalam proses pembuatan LSCF meliputi *muffle furnace*, oven, neraca analitik, *hydraulic press* (merk Carver model #3952) serta cetakan pellet berdiameter 12 mm berbahan SS316 di laboratorium Studi Energi dan Rekayasa ITS. Sedangkan alat-alat karakterisasi yang digunakan meliputi Difraktometer sinar-X (*X-Ray Diffractometer/XRD*) (*X'Pert Pro diffractometer*, Philips) *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (ZEISS EVO MA 10), *Micro Vicker's hardness testing machines* (MITUTOYO HM-200), dan *Thermo Mechanical Analyzer* (METTLER TOLEDO TMA/SDTA/840 230V 50Hz 6A) di Laboratorium Studi Energi dan Rekayasa ITS. Selain itu, digunakan pula LCR

meter (*Precision LCR meter Agilent E4980A 20 Hz – 2×10^6 Hz*) di Lab. Kimia Anorganik dan Kimia Fisika ITB untuk menentukan konduktivitas ionik membran LSCF.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas p.a antara lain : oksida logam yaitu serbuk La_2O_3 (*Merck 99,5 %*), Co_3O_4 (*Merck 99,5%*), Fe_2O_3 (*Merck 99,5%*), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Merck, 99,5%*) serta metanol (*Mallinckrodt, 99,8%*).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)

Perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ disintesis dengan metode solid state sesuai dengan metode yang telah dilaporkan Idayati (2008) dan Maulidah (2011). Bahan baku yang digunakan adalah serbuk oksida-oksida logam La_2O_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , dan Fe_2O_3 . Oksida perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ dibuat dengan mencampurkan oksida-oksida logam dengan komposisi tertentu. Sebagai contoh, untuk pembuatan 50 g $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (LSCF 7391) dilakukan dengan mencampurkan 24.78 g La_2O_3 , 6.75 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15.70 gram Co_3O_4 dan 1.74 gram Fe_2O_3 . Komposisi oksida-oksida logam yang dicampurkan untuk setiap jenis oksida perovskit LSCF yang dibuat disajikan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Komposisi pereaksi pada pembuatan 50 g LSCF

Oksida Perovskit LSCF ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$)	Komponen Oksida Perovskit (mol)			
	La_2O_3	SrO	Co_3O_4	Fe_2O_3
LSCF 7391	0.35	0.3	0.3	0.05
LSCF 7382	0.35	0.3	0.27	0.1
LSCF 7373	0.35	0.3	0.23	0.15
LSCF 7364	0.35	0.3	0.2	0.2
LSCF 7355	0.35	0.3	0.167	0.25

Campuran tersebut selanjutnya digiling menggunakan ball mill dengan bola-bola alumina dan pendispersi metanol selama 24 jam untuk menghaluskan dan meningkatkan ketercampuran serbuk-serbuk logam yang digunakan. Campuran hasil penggilingan tersebut selanjutnya dikeringkan dengan cara dipanaskan di atas hot plate ($\pm 75^{\circ}\text{C}$). Campuran kering kemudian dikalsinasi menggunakan furnace pada suhu 1000°C selama 2 jam. Selanjutnya, padatan yang telah terkalsinasi dikeluarkan dari *furnace* dan digerus ulang sampai homogen. Padatan tersebut kemudian dikalsinasi lagi dengan metode yang sama dengan proses kalsinasi yang pertama. Proses kalsinasi ini dilakukan sebanyak tiga kali sehingga total waktu kalsinasi adalah 6 jam pada suhu 1000°C .

Oksida perovskit yang dihasilkan selanjutnya dianalisis fasanya menggunakan Difraktometer sinar-X. Analisis XRD dilakukan terhadap serbuk LSCF dengan 2θ antara 10° sampai 100° dengan interval $0,02^{\circ}$ dan kecepatan $1,5^{\circ}.\text{menit}^{-1}$. Sinar X yang digunakan berasal dari sumber Cu dengan panjang gelombang (λ) $1,54056 \text{ \AA}$.

3.2.2 Preparasi Membran Perovskit LSCF

Serbuk yang sudah dikalsinasi dan diketahui fasa kristalnya kemudian dibentuk pelet (koin) berdiameter $\pm 12 \text{ mm}$ dan ketebalan $\pm 2 \text{ mm}$ dengan menggunakan peralatan handpress (*hydraulic press hydraulic press merk Carver model #3952*) dan cetakan berbahan SS316 dengan tekanan hidrolik sebesar 4 ton selama 15 menit. Penekanan serbuk ini bertujuan agar meningkatkan kerapatan pelet mentah. Serbuk LSCF yang terbentuk selanjutnya dimasukkan ke dalam cetakan dari baja tahan karat (Stainless Steel/SS) jenis 316 (Gambar 3.1).



Gambar 3.1 Rangkaian cetakan

Rangkaian cetakan tersebut terdiri dari 2 tutup silinder, silinder dan 2 buah besi berbentuk koin. Langkah-langkahnya yaitu tutup silinder (2) dipasang pada bagian bawah silinder, kemudian salah satu koin dimasukkan ke dalam silinder. Setelah itu baru serbuk oksida perovskit yang telah dibuat dimasukkan ke dalam silinder ukuran ± 12 mm (bagian sisi dalam). Kemudian dimasukkan disk ke dua dalam silinder setelah itu baru tutup silinder (1).

Jika rangkaian sudah diatur maka dilakukan penekanan menggunakan handpress (*hydraulic press hydraulic press merk Carver model #395* dengan tekanan 4 ton selama 15 menit. Hasil pelet berupa disk dengan ketebalan ± 2 mm dan diameter ± 12 mm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Bentuk pelet (koin)

3.2.3 Sintering Membran Perovskit LSCF

Pelet (koin) LSCF yang sudah dibentuk kemudian disinter pada suhu 1100°C selama 4 jam di dalam furnace dengan laju pemanasan dan pendinginan sebesar $20^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ dalam atmosfer udara.

3.3 Karakterisasi Pelet Perovskit LSCF

Karakterisasi pelet LSCF dilakukan untuk mengetahui sifat-sifat fisika, mekanik maupun kimianya. Sifat-sifat tersebut dipelajari dengan pengamatan terhadap morfologi permukaan perovskit, konduktivitas termal dan listrik, serta kekerasan pelet membran LSCF.

3.3.1 Analisis Kekerasan Membran

Kekerasan pelet membran LSCF diukur dengan microhardness tester metode Vicker's. Alat yang digunakan yaitu *Micro vickers hardness testing machines* (MITUTOYO HM-200). Gaya tekan (F) yang diberikan adalah konstan sebesar 1 N selama 30 detik. Untuk mengamati homogenitas kekerasan pelet

membran maka dilakukan pengukuran pada 9 titik yang dimulai dari titik tepi pelet membran secara vertikal dan horizontal (gambarkan lokasi titik-titik tersebut secara skematik).

3.3.2 Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Analisis SEM menggunakan ZEISS EVO MA 10 dengan percepatan antara 10 dan 20 kV. Sampel-sampel berbentuk pelet yang sudah disinter direkatkan pada holder aluminium dengan perekat karbon. Tujuan dilapisi karbon yaitu untuk meminimalkan pengaruh charging.

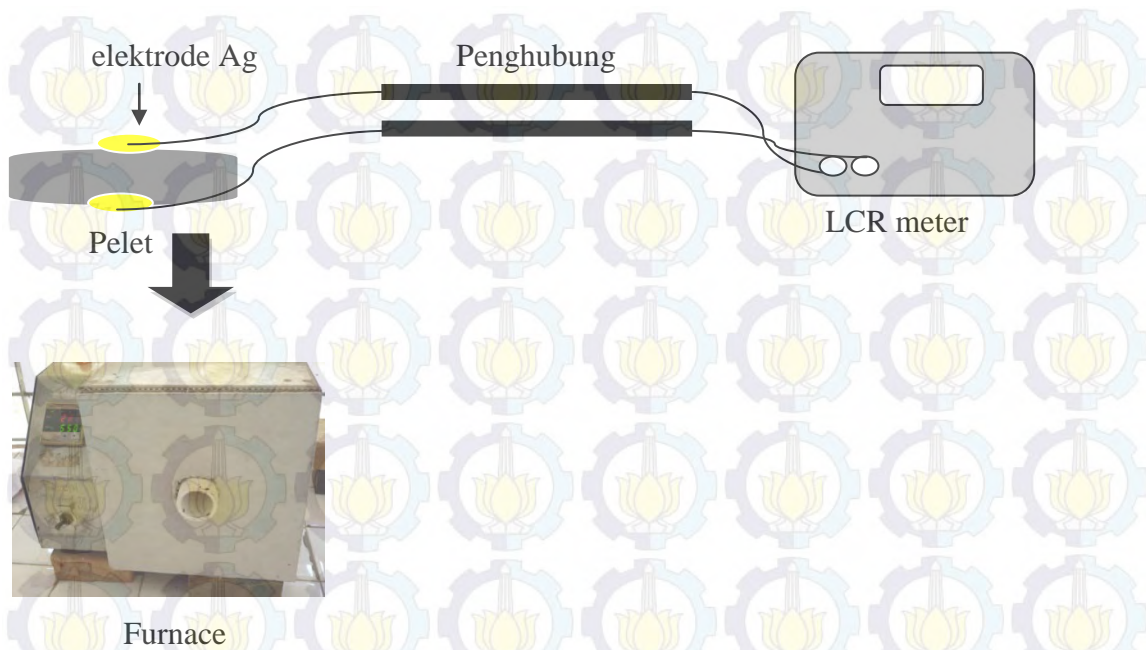
3.3.3 Analisis Koefisien Muai Panas

Analisis koefisien muai panas dilakukan dengan menggunakan *Thermo Mechanical Analyzer* (METTLER TOLEDO TMA/ SDTA 840 230V 50Hz 6A). Analisis ini dilakukan untuk mempelajari sifat muai panas dari membran LSCF. Pengukuran koefisien muai panas LSCF dilakukan pada suhu kamar sampai 850°C dan rata-rata laju pemanasan 20 °C/menit dalam atmosfer udara sesuai dengan metode yang dilaporkan oleh Radovic et al. (2008).

3.3.4 Pengukuran Konduktivitas Membran LSCF

Konduktivitas membran LSCF diukur dengan metode impedansi menggunakan Inductance(L), Capacitance (C), and Resistance (R)/LCR meter (*Precision LCR meter E4980A 20Hz-2 Mhz*). Pengukuran konduktivitas ion oksigen dilakukan pada suhu 300 sampai 500 °C dengan interval 50°C dengan atmosfer udara. Sebelum pengukuran, membran bentuk pelet dilapisi pasta perak kemudian ditempatkan diantara kawat platina sebagai penghantar. Skema pengukuran konduktivitas ion dapat dilihat pada Gambar 3.4.

Pengukuran konduktivitas dengan LCR meter menghasilkan data axcell sebanyak tiga kolom. Kolom pertama menunjukkan frekuensi, kedua menunjukkan Z_{total} (impedensi total) dan ketiga nilai theta. Setelah itu, data diolah menjadi data notepad yang terdiri dari tiga kolom yaitu frekuensi, Z_{real} dan $Z_{imaginer}$.



Gambar 3.3 Skema penggunaan LCR meter

Kemudian hasil data diolah dengan menggunakan program Zview. Setelah itu dimasukkan ke dalam persamaan 3.1 sebagai berikut:

$$\sigma = \frac{l}{R.A} \quad (3.1)$$

dimana :

σ = Konduktivitas ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) atau (S/m)

l = tebal sampel (m)

R = Resistensi bahan (Ω)

A = luas penampang elektode (m^2)

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis oksida Perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

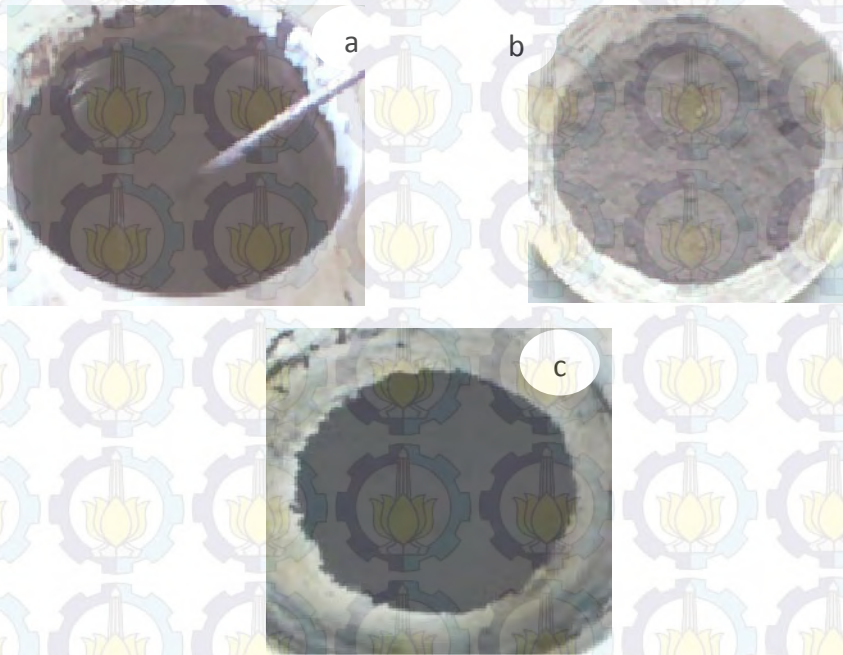
Sintesis oksida perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) ($0.1 \leq y \leq 0.5$ dengan interval 0.1) dilakukan menggunakan metode solid-state. Metode Solid-state juga telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya. Diantaranya Mundschau et al. (2008) yang mensintesis $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ (LSC) dan Lee et al. (2006) mensintesis LSCF dan LSGF serta Zawadzki et al. (2010) yang meneliti tentang selektivitas dan konversi membran LSCF.

Bahan baku oksida perovskit LSCF adalah serbuk oksida-oksida logam La_2O_3 yang berwarna putih, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berwarna putih, Co_3O_4 berwarna hitam dan Fe_2O_3 berwarna merah bata. Campuran oksida-oksida logam tersebut selanjutnya digerus bersama metanol dengan ball mill hingga terbentuk seperti bubuk. Bubur yang diperoleh berwarna coklat kemerahan seperti pada Gambar 4.1a. Bubur coklat kemerahan selanjutnya diangin-anginkan dan dipanaskan di atas cawan penguap menggunakan hot plate pada suhu $\pm 75^\circ\text{C}$ hingga membentuk padatan abu-abu. Padatan tersebut selanjutnya digerus hingga menjadi partikel serbuk halus seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1b.

Serbuk selanjutnya dikalsinasi pada suhu 1000°C selama 6 jam.. Kalsinasi dilakukan berulang sebanyak tiga kali masing-masing selama 2 jam. Perlakuan tersebut mengacu pada penelitian sebelumnya dimana perovskit $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ dikalsinasi pada suhu 1000°C - 1150°C selama 10-15 jam (Hu et al., 2006) dan perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ dikalsinasi pada suhu 1000°C selama 5 jam (Lee dkk., 2003). Hal ini dilakukan agar diperoleh oksida perovskit yang memiliki fase tunggal.

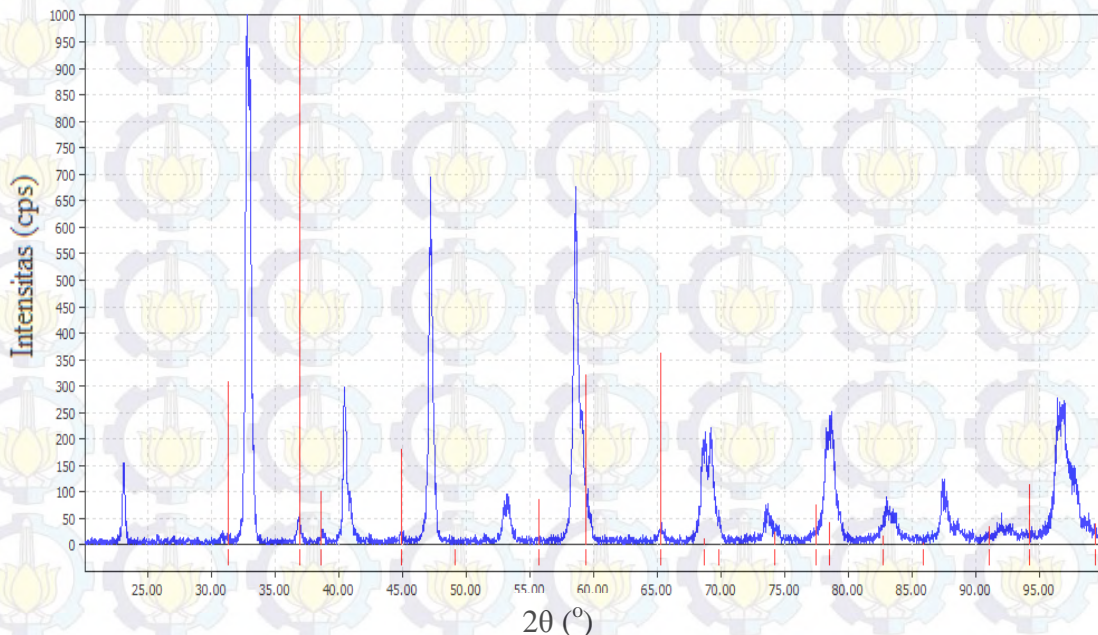
Penggunaan suhu kalsinasi akan sangat berpengaruh pada sifat akhir dari oksida perovskit yang dihasilkan. Jika suhu kalsinasi yang digunakan $\geq 1000^\circ\text{C}$ maka perovskit yang dihasilkan sempurna. Namun, jika suhu kalsinasi yang digunakan di bawah 1000°C maka perovskit yang dihasilkan belum sempurna atau masih terdapat fase-fase prekursoranya (Maulidah, 2010).

Pada akhir kalsinasi diperoleh serbuk hitam yang ditampilkan pada Gambar 4.1c. Terjadinya perubahan warna mengindikasikan reaksi kimia sudah terjadi, hal ini dapat dilihat dari zat yang dihasilkan berbeda dengan prekursornya.



Gambar 4.1 Serbuk LSCF (a) Campuran serbuk LSCF pasca ballmill, (b) serbuk LSCF setelah dipanaskan menggunakan hot plate, (c) serbuk perovskit LSCF setelah dikalsinasi

Semua serbuk perovskit LSCF hasil sintesis dikarakterisasi strukturnya menggunakan difraksi sinar-X. Hal ini bertujuan untuk mengetahui apakah sampel sudah terbentuk fasa zat yang diinginkan yaitu fasa kristalin. Oksida perovskit LaCoO_3 yang disubstitusi 30% ion Sr^{2+} menggantikan ion La^{3+} tidak menimbulkan perbedaan yang relatif besar pada struktur oksida perovskit yang dihasilkan. Analisis hasil pengukuran ini dilakukan menggunakan *Search and Match*. Difraktrogram salah satu sampel LSCF yang disintesis dan dianalisis menggunakan *Search and Match* di tunjukkan pada Gambar 4.2.



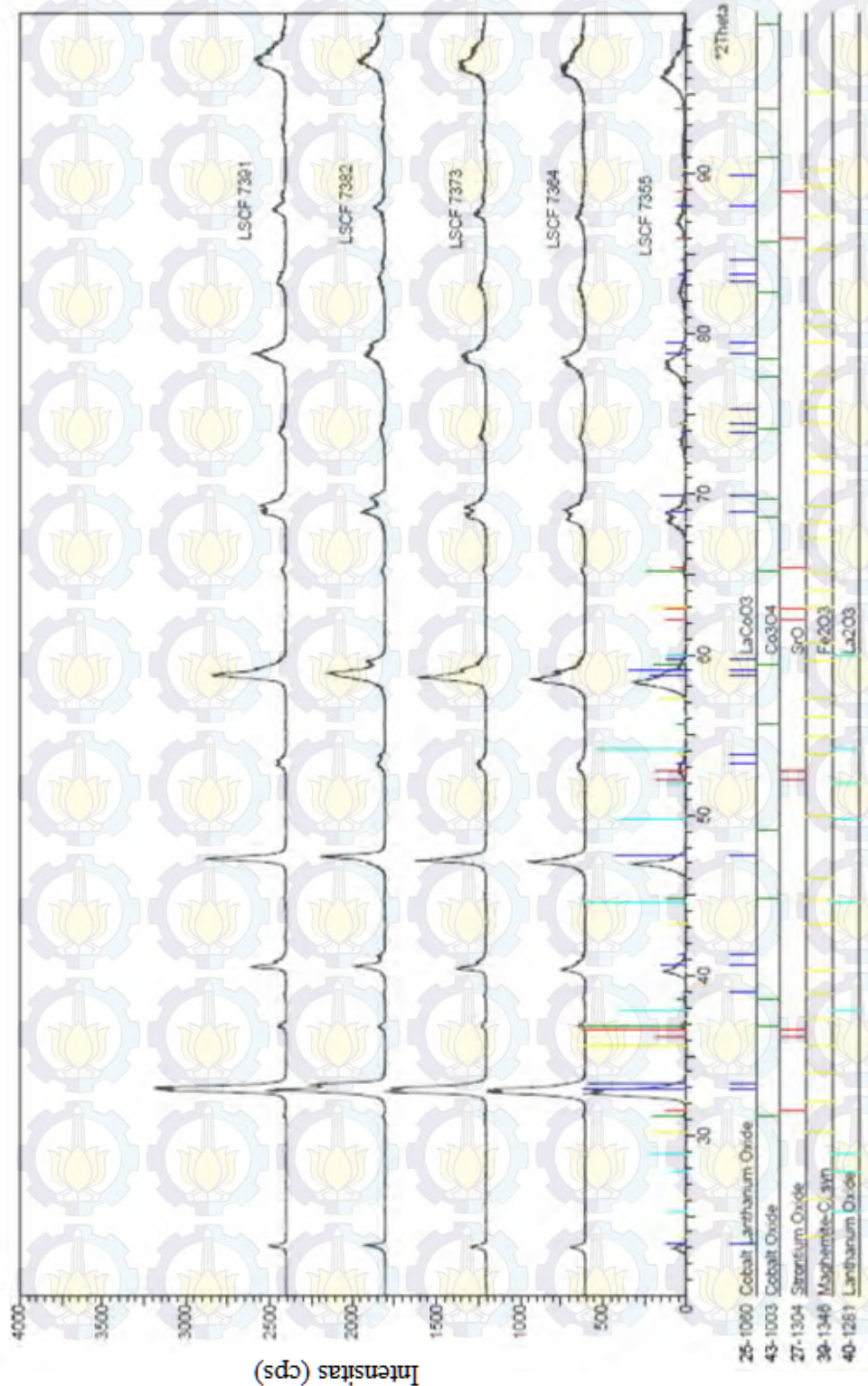
Gambar 4.2 Difraktogram $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ dicocokkan dengan difraktogram Co_3O_4 JCPDS No. 96-900-5897 menggunakan program *Search and Match*

Pada Gambar 4.2 di atas ditunjukkan difraktogram perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7373) yang memperlihatkan adanya puncak-puncak dengan intensitas tinggi yang mengindikasikan bahwa sampel yang disintesis sudah berbentuk kristal. Hasil difraktogram tersebut juga masih muncul puncak-puncak karakteristik milik Co_3O_4 jika dicocokkan dengan difraktogram Co_3O_4 JCPDS No. 96-900-5897 menggunakan program *Search and Match*. Kurva berwarna biru menunjukkan difraktogram perovskit LSCF 7373 sedangkan warna merah menunjukkan difraktogram Co_3O_4 . Pada difraktogram LSCF 7373 memperlihatkan adanya puncak kecil sekitar sudut 2θ 31.30, 36.88 dan 65.30°. puncak-puncak tersebut diduga sebagai puncak karakteristik milik Co_3O_4 . Kemungkinan besar hal ini disebabkan adanya kelebihan Co_3O_4 pada saat sintesis karena mol Sr yang terhitung lebih kecil daripada mol sebenarnya. Oleh karena itu untuk menyeimbangkan bilangan oksidasi maka Co yang dibutuhkan dalam pembentukan tersebut dengan sendirinya kurang dari mol yang sebenarnya.

Selanjutnya, karakterisasi dari semua komposisi perovskit LSCF 7391, 7382, 7373, 7364 dan 7355 dicocokkan dengan difraktogram perovskit induknya yaitu LaCoO_3 menggunakan program *Search and Match* dengan no. 00-025-1060.

Difraktogram perovskit LSCF dengan perovskit LaCoO_3 ditunjukkan pada Gambar 4.3.

Garis berwarna hitam yang ditunjukkan Gambar 4.2 merupakan garis difraktogram dari masing-masing komposisi LSCF. Sedangkan garis berwarna biru tua menunjukkan pola difraksi LaCoO_3 .



Gambar 4.3 Difraktogram sinar X perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Gambar 4.3 menunjukkan adanya puncak-puncak perovskit yang tajam dan sudah tidak ada puncak-puncak selain oksida perovskit. Berdasarkan hasil pengamatan, sudut difraksi pada $2\theta = 32^\circ-33^\circ$ dan $58^\circ-59^\circ$ terdapat pergeseran puncak akibat penambahan substituen Fe pada perovskit. Puncak-puncak perovskit bergeser ke sudut difraksi yang lebih kecil.

Pergeseran puncak-puncak perovskit pada difraktogram di atas juga diikuti dengan perubahan intensitas puncak. Perubahan intensitas puncak dipengaruhi substituen Fe yang ditambahkan dalam perovskit LSCF. Substituen Fe yang ditambahkan semakin banyak maka puncak perovskit akan bergeser ke sudut difraksi yang lebih rendah dan memiliki intensitas yang rendah pula. Hal ini dapat dilihat pada Tabel 4.1 pengaruh substituen Fe terhadap pergeseran sudut difraksi dan intensitas puncak perovskit LSCF.

Tabel 4.1 Pengaruh substituen Fe terhadap pergeseran sudut difraksi dan intensitas puncak perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Sampel	2θ ($^\circ$)	Intensitas (cps)
y = 0.1	33.06; 47.27 dan 58.71	787; 475 dan 446
y = 0.2	32.98; 47.39 dan 58.66	725; 451 dan 427
y = 0.3	32.78; 47.22 dan 58.59	618; 419 dan 409
y = 0.4	32.71; 47.11 dan 58.47	615; 352 dan 339
y = 0.5	32.62; 46.96 dan 58.29	610; 335 dan 324

Pada Tabel 4.1 di atas ditunjukkan pengaruh substituen Fe terhadap pergeseran sudut difraksi dan intensitas puncak perovskit LSCF. Semakin banyak Co^{3+} yang tersubstitusi oleh ion Fe^{3+} ternyata puncak bergeser ke sudut difraksi yang lebih kecil. Demikian juga dengan intensitas puncak yang dihasilkan. Semakin besar substituen Fe maka intensitas puncak yang dihasilkan semakin rendah. Hal ini menunjukkan bahwa kristalinitas perovskit ion Fe^{3+} yang sedikit memiliki kristalinitas paling besar dari yang diamati. Hasil yang sama juga dilakukan oleh Hashimoto et al. (2010) yaitu pembentukan perovskit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Pergeseran yang kecil dari sudut 2θ pada puncak difraksi perovskit disebabkan adanya perbedaan jari-jari atom Fe dan atom Co. Hal ini sesuai yang dinyatakan oleh Tai et al. (1995) dan Hong et al. (2006) yaitu perbedaan kecil jari-jari antara atom besi (0.645 \AA) dan kobalt (0.61 \AA) akan menghasilkan perubahan kecil pada unit sel kisi kristal perovskit tersebut.

Substituen Fe yang menggantikan logam Co pada perovskit LSCF juga berpengaruh terhadap volume sel kristal. Substituen Fe semakin banyak menggantikan Co maka ukuran volume sel kristal semakin besar. Hal yang serupa, ukuran volume sel kristal juga dapat dihitung menggunakan program *Winplotr* tahun 2006. Data hasil *winplotr* selanjutnya di run menggunakan program *treor*. Data dari *treor* tersebut dapat digunakan untuk menghitung ukuran volume sel kristal perovskit yang ditunjukkan pada lampiran 4. Berdasarkan semua hasil karakterisasi XRD di atas, dapat dinyatakan telah diperoleh oksida perovskit yang diinginkan yaitu $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) dengan urutan tingkat kekristalan LSCF $7391 > 7382 > 7373 > 7364 > 7355$.

4.2 Preparasi Oksida Perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ menjadi Membran

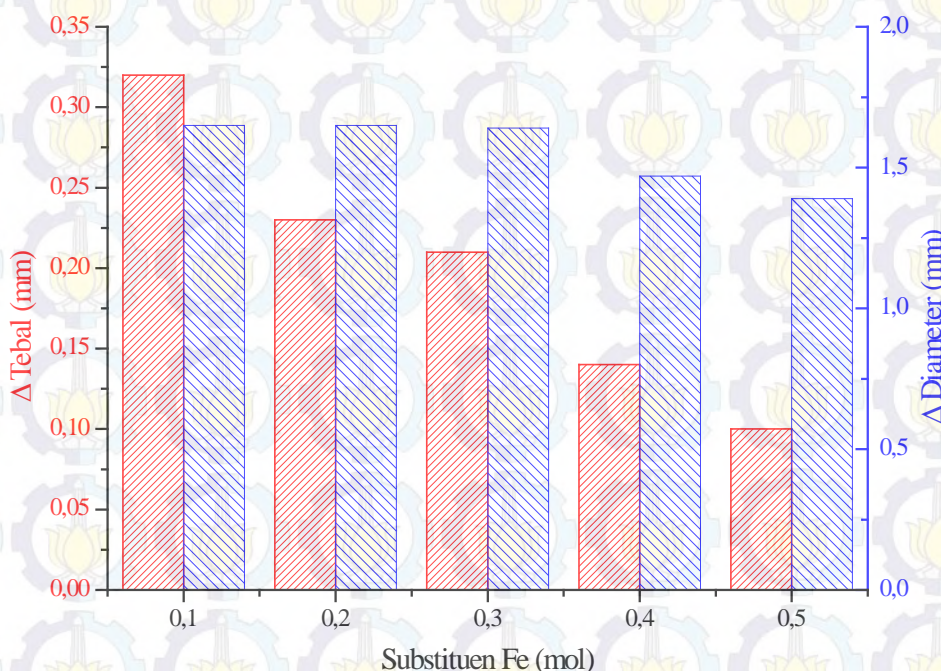
Preparasi membran bentuk pelet perlu dilakukan karena perovskit ini nantinya akan diaplikasikan sebagai membran katalis reaksi oksidasi metana. Pelet seperti koin dibuat dengan ukuran diameter $\pm 12 \text{ mm}$ dan tebal $\pm 2 \text{ mm}$. Selanjutnya, pelet disinter pada suhu 1100°C selama 4 jam. Suhu tersebut juga pernah dilakukan oleh Xu et al. (2004) pada pembuatan membran oksida perovskit LSCF 6482 yang dilakukan pada suhu antara $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ selama 4 jam.

Pada saat pelet disinter terjadi peningkatan intensitas kontak antar partikel. Hal ini dapat dilihat pada ukuran pelet hasil sintering. Pelet hasil sintering yang diukur adalah tebal, diameter dan volume membran perovskit. Hasil ukuran membran tersebut kemudian dibandingkan dengan ukuran membran sebelum disinter. Perbandingan ukuran pelet sebelum dan sesudah disinter dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Perbandingan ukuran sampel sebelum dan sesudah disinter

No.	Jenis LSCF	Sebelum		Sesudah	
		Tebal (mm)	Diameter (mm)	Tebal (mm)	Diameter (mm)
1.	7355	± 2	± 12	1.9	10.61
2.	7364	± 2	± 12	1.86	10.53
3.	7373	± 2	± 12	1.79	10.36
4.	7382	± 2	± 12	1.77	10.35
5.	7391	± 2	± 12	1.68	10.35

Pada Tabel 4.2 di atas ditunjukkan adanya penyusutan ukuran (*shrinkage*) baik tebal maupun diameter dan volume membran perovskit. Penyusutan membran juga dialami pada penelitian sebelumnya yaitu pembentukan membran BSCF 5582 yang dilakukan oleh Wang et al. (2003). Penyusutan pada masing-masing sampel perovskit LSCF baik penurunan tebal maupun penurunan diameter dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Pengaruh substituen Fe terhadap perubahan tebal dan perubahan diameter membran perovskit LSCF

Penyusutan yang terjadi pada Gambar 4.4 di atas ditunjukkan adanya pengaruh substituen Fe yang menggantikan logam Co dalam membran perovskit. Semakin banyak substituen Fe menggantikan Co menyebabkan penurunan tebal lebih besar daripada penurunan diameter. Penyusutan diameter yang tidak terlalu besar sangat menguntungkan jika pelet ini diaplikasikan sebagai katalis. Jika penyusutan diameter kecil maka pelet tersebut tetap tertahan pada tempatnya, sehingga reaksi di dalam reaktor tetap berlangsung.

Selain mengukur penyusutan terhadap penurunan tebal dan diameter membran, penyusutan terhadap perubahan volume membran juga dapat diukur dengan membandingkan volume sebelum disinter dengan volume yang sudah disinter menggunakan rumus $V = \pi \cdot r^2$. Perbandingan volume membran perovskit sebelum dan sesudah disinter dapat dilihat pada Tabel 4.3.

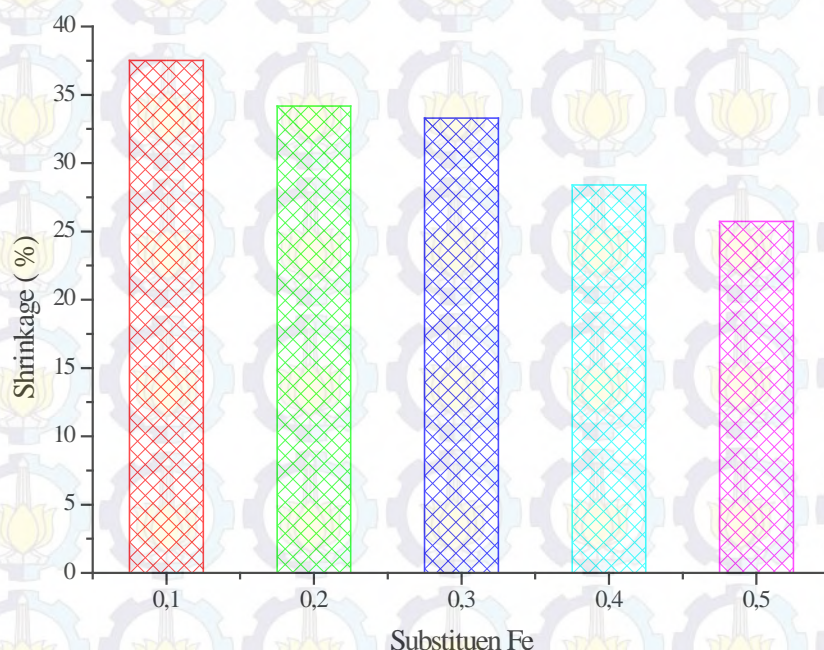
Tabel 4.3 Perbandingan volume membran perovskit LSCF sebelum dan sesudah disinter

Sampel LSCF	Volume sebelum disinter (mm ³)	Volume sesudah disinter (mm ³)	Perubahan Volume (mm ³)
7355	± 226.29	168.05	58.24
7364	± 226.29	162.04	64.26
7373	± 226.29	150.95	75.36
7382	± 226.29	148.98	77.34
7391	± 226.29	141.40	84.93

Pada Tabel 4.3 di atas ditunjukkan perubahan volume juga berbanding lurus dengan penurunan ukuran tebal dan diameter. Pada Gambar 4.4 juga menunjukkan perubahan diameter yang sedikit tetapi perubahan ketebalan yang besar menyebabkan penurunan volume juga besar. Sehingga penurunan ketebalan lebih berpengaruh daripada penurunan diameter terhadap penurunan volume membran LSCF.

Penurunan volume membran LSCF sama dengan shrinkage membran LSCF. Nilai shrinkage tersebut dihitung menggunakan persamaan 2.1. hubungan

nilai shrinkage terhadap substituen Fe ditunjukkan pada Gambar 4.6. Pada Gambar tersebut menunjukkan penyusutan membran LSCF terbukti dipengaruhi jumlah substituen Fe yang menggantikan logam Co.



Gambar 4.5 Pengaruh substituen Fe terhadap Shrinkage sampel perovskit LSCF

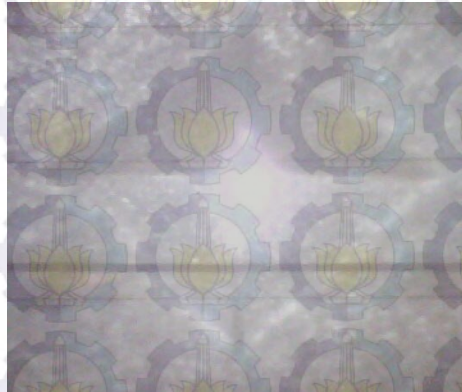
Pada Gambar 4.5 dan 4.6 ditunjukkan penyusutan membran LSCF akibat substituen Fe yang menggantikan logam Co. Semakin banyak substituen Fe menggantikan logam Co menyebabkan shrinkage semakin rendah. Hal yang sama juga penelitian yang dilakukan oleh Hong et al. (2006) melaporkan penurunan volume membran perovskit $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ semakin rendah dengan bertambahnya substituen Fe dalam perovskit tersebut.

4.3 Karakteristik Membran LSCF

4.3.1 Kekerasan Membran

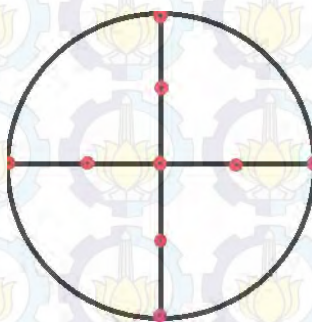
Membran perovskit dilakukan uji kekerasan untuk mengetahui ukuran kekuatan membran menahan beban selama beberapa waktu tanpa mengalami keretakan. Uji tekan titik (indentasi) sebesar 1 F dilakukan pada permukaan membran sebanyak 9 titik selama 30 detik. Tujuan dilakukan indentasi pada

bagian permukaan membran yaitu untuk mengetahui seberapa kuat/keras bagian-bagian permukaan membran baik bagian tengah, samping maupun paling pinggir permukaan. Dari 9 titik indentasi tersebut maka dilakukan rata-rata kekerasan pada masing-masing membran. Contoh tiap titik indentasi ditunjukkan Gambar 4.7 menggunakan *Vickers Hardness*.



Gambar 4.6 Tekanan Vickers Hardness pada membran oksida perovskit LSCF

Tekanan Vickers Hardness pada membran perovskit LSCF akan membentuk garis horizontal dan vertikal. Besarnya tekanan dan hasil kedua jarak akan didapatkan data hasil uji kekerasan bahan tersebut. Contoh melakukan indentasi pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Pemetaan indentasi pada membran LSCF

Tingkat kekerasan komposisi perovskit LSCF 7391, 7382, 7373, 7364 dan 7355 ditunjukkan oleh Tabel 4.4 dan Gambar 4.8. Membran yang rapat, kuat dan teratur berpengaruh terhadap tingkat kekerasan. Setiap melakukan indentasi yang

berbeda pada membran, tingkat kekerasan yang diperoleh juga berbeda. Hal ini mungkin saja terjadi karena kerapatan membran berkurang. Kerapatan setiap bagian membran (badan membran dan batas butiran) tidak sama karena proses pemberian tekanan saat pencetakan dilakukan secara searah saja (uniaksial).

Tabel 4.4 Tingkat kekerasan membran perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

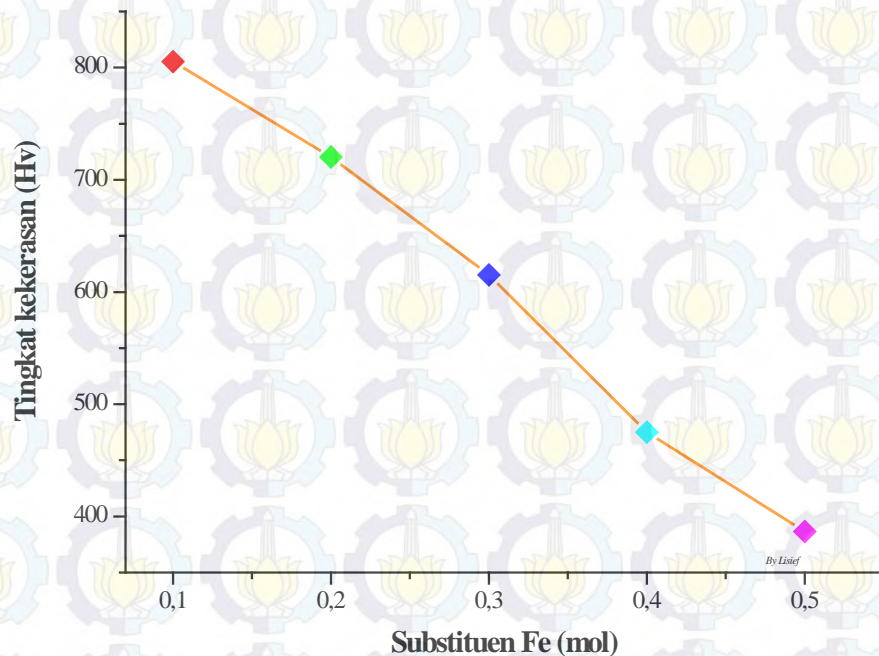
No.	Sampel	Kekerasan (Hv)
1.	LSCF 7391	805.31
2.	LSCF 7382	720.34
3.	LSCF 7373	615.31
4.	LSCF 7364	475.07
5.	LSCF 7355	386.60

Pada Tabel 4.4 di atas ditunjukkan kekerasan membran perovskit LSCF dipengaruhi oleh komposisi perovskit. Semakin banyak komposisi Fe dalam perovskit LSCF menyebabkan tingkat kekerasan membran rendah. Hal ini sama dengan penelitian Fu and wang (2011) yang melaporkan tingkat kekerasan membran perovskit $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{dan Fe}$) yang terendah terdapat pada membran perovskit yang disubstitusi oleh logam Fe.

Tingkat kekerasan membran juga disebabkan oleh indentasi yang dilakukan mengenai pada daerah bagian sampel yang berbeda. Jika indentasi mengenai badan membran maka nilai kekerasan cenderung tinggi, tetapi jika indentasi mengenai batas butiran bisa saja kekerasan membran menurun karena jejak indentasi lebih dalam dan lebar. Pada batas butiran partikel-partikel tidak tersusun secara teratur. Oleh karena itu, membran yang optimal adalah membran yang kuat, rapat dan sedikit batas butiran.

Tingkat kekerasan pada komposisi LSCF 7355, 7364, 7373, 7382 dan 7391 dapat ditunjukkan pada Gambar 4.8. Jika Jumlah substituen Fe yang menggantikan Co semakin banyak maka tingkat kekerasan semakin berkurang. Hal ini disebabkan tingkat kerapatan yang terjadi pada semua komponen berbeda. Tingkat kerapatan semakin kecil dengan bertambahnya substituen Fe yang

menggantikan Co. Data tingkat kerapatan dapat dilihat pada hasil karakterisasi menggunakan SEM.



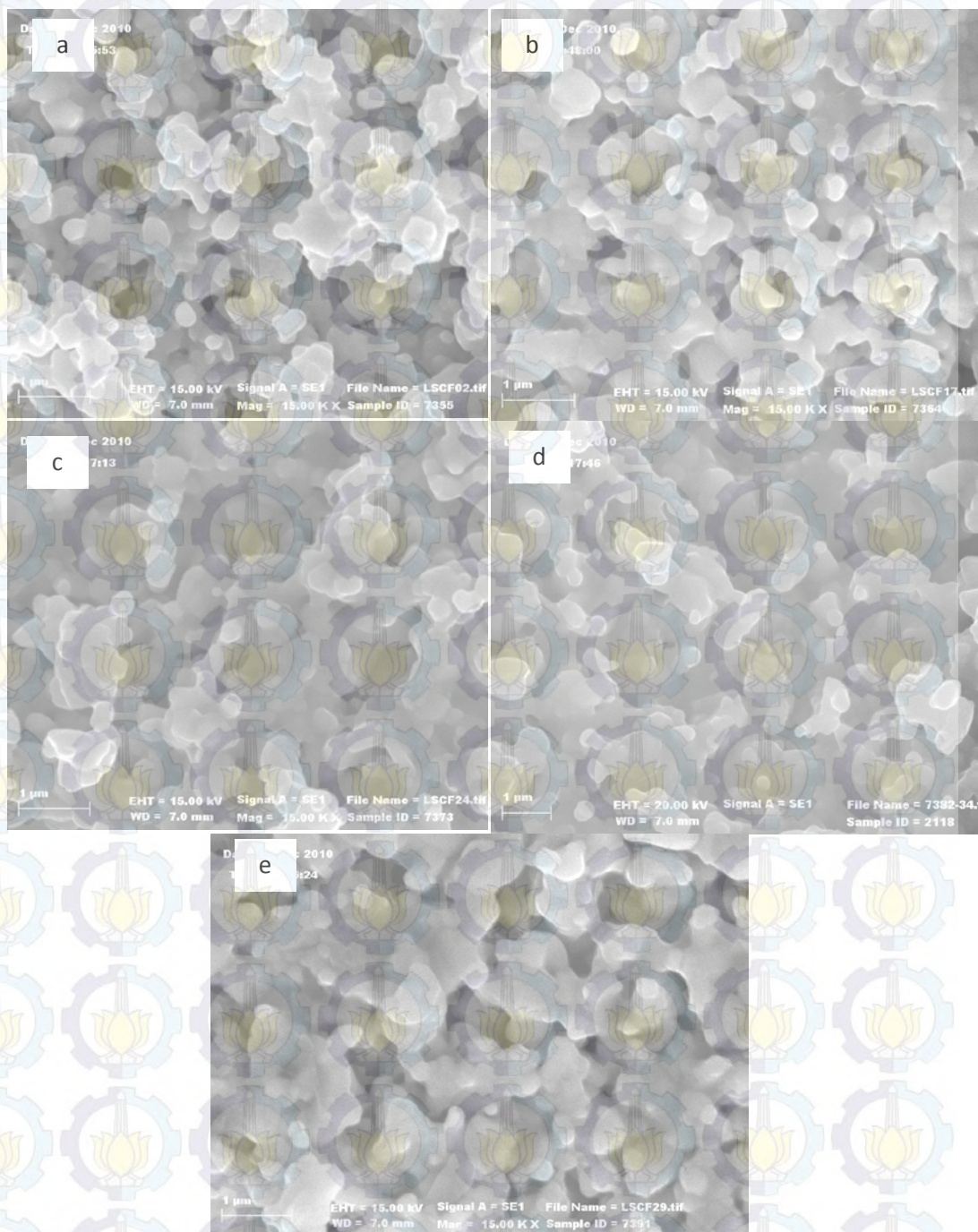
Gambar 4.8 Grafik hubungan antara komposisi Fe dengan tingkat kekerasan

Gambar 4.8 di atas ditunjukkan tingkat kekerasan rata-rata membran perovskit LSCF dengan variasi komposisi 7391, 7382, 7373, 7364 dan 7355 berkisar antara 386.60 Hv sampai 805.31 Hv. Hasil penelitian ini hampir sama dengan penelitian sebelumnya yaitu membran LSCF 6428 mempunyai tingkat kekerasan sebesar 780 Hv atau 7.8 Gpa pada suhu sintering 1200°C oleh Lee et al. (2006). Jadi tingkat kekerasan membran yang dihasilkan pada penelitian ini cukup tinggi.

4.3.2 Morfologi permukaan Membran LSCF

Morfologi permukaan membran perovskit LSCF dilakukan dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Tujuan dilakukan karakterisasi morfologi permukaan membran adalah untuk mengetahui tingkat kerapatan (*densitas*) dan ukuran partikel dalam membran oksida perovskit.

Hasil analisis morfologi permukaan membran perovskit LSCF dengan SEM ditunjukkan pada Gambar 4.9. Hasil foto SEM membran oksida perovskit tersebut terlihat bahwa partikel-partikel penyusun membran LSCF telah bergabung dan menyatu serta tidak terlihat adanya partikel yang memisah.



Gambar 4.9 SEM membran pervskit LSCF (a) 7355, (b) 7364 , (c) 7373, (d) 7382 dan (e) 7391

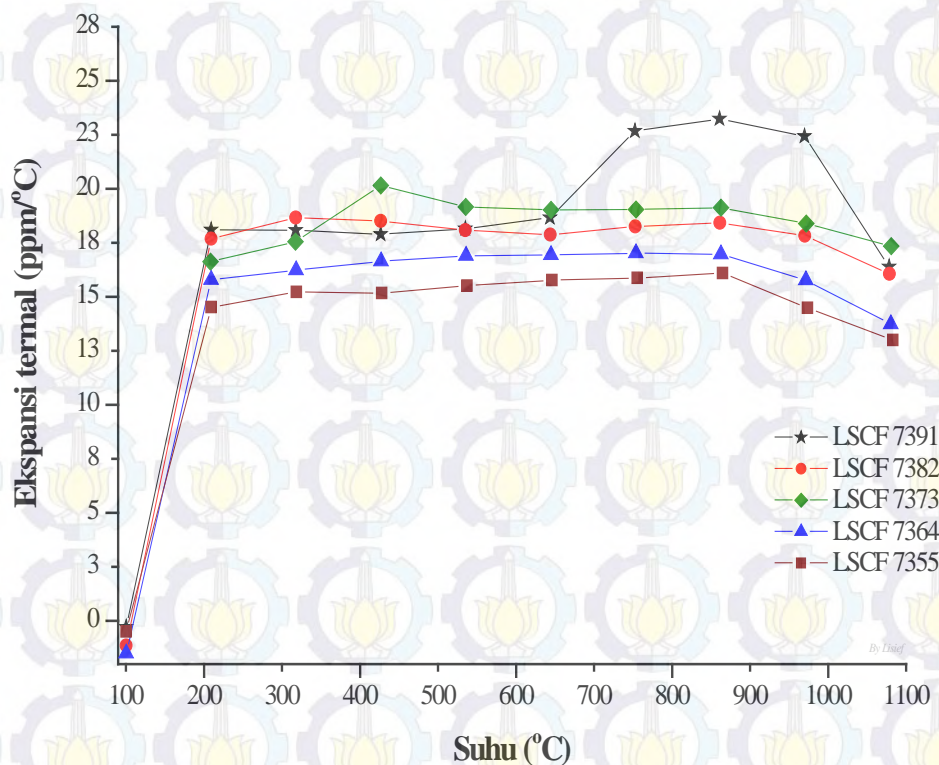
Pada Gambar 4.9 di atas ditunjukkan morfologi partikel dari sampel masing-masing LSCF. Pada Gambar tersebut juga terlihat adanya perubahan ukuran partikel. Perubahan tersebut menunjukkan semakin banyak substituen Fe yang disubstitusikan pada logam Co menyebabkan semakin banyak rongga-rongga pada membran tersebut. Jika rongga-rongga yang terbentuk lebih banyak maka penyusutan pada membran semakin besar. Pada Gambar 4.9 a dan b ditunjukkan rongga-rongga pada membran tersebut banyak. Sebaliknya, pada Gambar 4.9 c, d dan e partikel-partikel penyusun membran terlihat rapat. Hal ini didukung oleh data yang ditunjukkan pada Gambar 4.5 tentang nilai penyusutan (*shrinkage*) yang terjadi pada setiap membran LSCF. Jika rongga-rongga yang terjadi banyak maka penyusutannya (*shrinkage*) akan besar. Sedangkan, jika rongga-rongga yang terjadi sedikit (partikel rapat) maka penyusutannya juga kecil. Sehingga diasumsikan, semakin banyak substituen Fe yang menggantikan Co maka semakin banyak pula rongga-rongga yang terbentuk. Jika rongga-rongga yang terbentuk banyak maka tingkat kekerasan semakin kecil seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.8.

Jika partikel-partikel penyusun pada membran terlihat rapat maka penyusutan yang terjadi kecil. Sehingga membran tersebut cocok jika diaplikasikan sebagai katalis reaksi oksidasi metana.

4.3.3 Muai Panas Membran LSCF

Muai panas membran perovskit dilakukan dengan menggunakan TMA. Tujuan dari analisis ini adalah untuk mengetahui muai panas membran perovskit LSCF khususnya koefisien muai panasnya. Hal ini dilakukan karena membran tersebut nantinya akan diaplikasikan sebagai membran katalis dalam reaktor yang memiliki ukuran tertentu. Huang et al. (2010) melaporkan bahwa pemuaian atau ekspansi terjadi karena adanya gaya tolak diantara kation-kation saat oksigen terlepas dari kisi kristal. Ketika ion oksigen terlepas, maka elektron-elektron yang sebelumnya terdistribusi didekat oksigen akan berpindah ke bidang antara kation dengan anion sehingga menghasilkan pemuaian pada kisi dan pada waktu yang bersamaan tegangan ikatan meningkat.

Analisis TMA pada penelitian ini dilakukan pada suhu 100 °C sampai dengan suhu 1100°C dan laju pemanasan rata-rata 20°C/menit. Hasil analisis, pemuaian yang terjadi pada suhu 100-800 °C relatif stabil, akan tetapi pada suhu lebih dari suhu 800 °C pemuaian yang terjadi tidak stabil. Hubungan antara muai ekspansi termal dengan perubahan suhu pada membran perovskit LSCF dapat ditunjukkan pada Gambar 4.10



Gambar 4.10 Pengaruh perubahan suhu terhadap ekspansi termal pada membran oksida perovskit LSCF

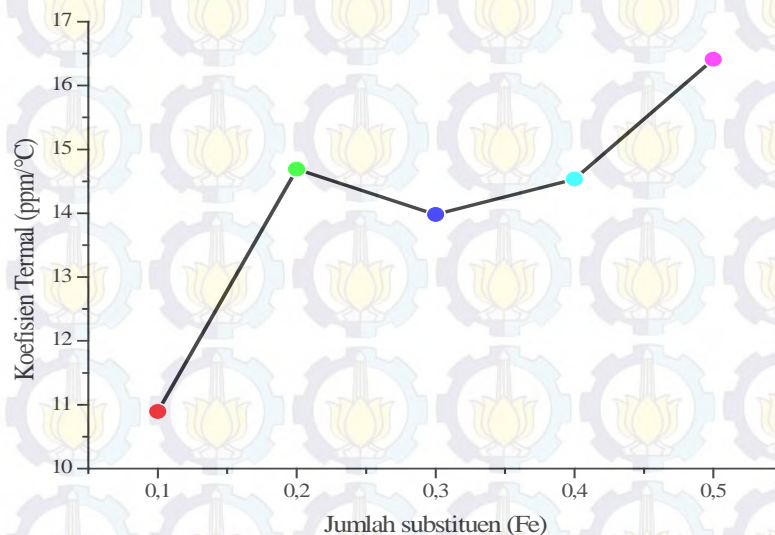
Pada Gambar 4.10 di atas ditunjukkan nilai ekspansi termal terhadap perubahan suhu. Semakin tinggi suhu yang diberikan maka menyebabkan perubahan ekspansi termalnya juga tinggi. Hal ini sama pada penelitian sebelumnya yaitu peningkatan ekspansi termal pada $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ berjalan secara linier terhadap perubahan suhu Tai et al. (1995). Sebaliknya, pada suhu 900 °C ekspansi termal pada masing-masing membran perovskit LSCF mengalami penurunan. Hal ini terjadi karena masing-masing membran tersebut

tidak mengalami pemuaian. Nilai koefisien muai panas rata-rata membran perovskit LSCF terhadap jumlah substituen Fe ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Nilai Koefisien Muai Panas Rata-Rata Membran Perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Sampel	Rentang suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Rata-rata TEC ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)
LSCF 7355	103 – 874	16.41
LSCF 7364	103.10 - 874.95	14.535
LSCF 7373	102 - 874.35	13.98
LSCF 7382	101.67 - 874.52	14.69
LSCF 7391	102.96 - 874.48	10.895

Pengukuran muai panas rata-rata membran perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ dapat dilihat dari perubahan saat mulai memuai pada suhu tertentu. Hubungan koefisien muai terhadap jumlah substituen Fe ditunjukkan pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Koefisien muai panas rata-rata membran perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Pada Gambar 4.10 diatas ditunjukkan rata-rata nilai koefisien muai panas membran LSCF antara 10-16 $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$. Nilai koefisien muai panas terendah terdapat pada substituen $\text{Fe} = 0.1$ (LSCF 7391) yaitu 10.895 $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ dan

substituen Fe = 0.3 yaitu 13.98 ppm/°C. Sedangkan nilai koefisien muai panas tertinggi terdapat saat substituen Fe = 0.5 (LSCF 7355) yaitu 16.41 ppm/°C.

Pemuaian panas yang terjadi pada membran perovskit LSCF karena adanya gaya tolak antara kation-kation ketika ion-ion oksigen dilepaskan dari kisi. Hal serupa Huang (2010) melaporkan pemuaian terjadi karena adanya peningkatan ukuran kation yang disebabkan kation tereduksi. Pada saat ion oksigen dilepas, elektron-elektron yang sebelumnya terdistribusi di dekat oksigen akan berpindah ke bidang antara kation dengan anion.

Jika substituen Fe yang menggantikan logam Co banyak maka menyebabkan terjadi perubahan valensi dari valensi tinggi menjadi valensi rendah. Koefisien muai panas pada semua komposisi perovskit LSCF pada Gambar 4.10 meningkat akibat substituen Fe yang menggantikan Co banyak, kecuali pada komposisi perovskit LSCF 7373. Komposisi perovskit LSCF 7373 seharusnya memiliki koefisien muai panas yang lebih besar dari komposisi perovskit 7382. Hal ini disebabkan muatan logam Co yang terdapat pada membran tersebut yaitu ion Co^{4+} lebih banyak daripada ion Co^{3+} . Akibatnya membran tersebut memiliki kelebihan ion O^{2-} sehingga memiliki muai panas yang lebih rendah dari komposisi perovskit LSCF 7382. Hal yang serupa Li et al. (2011) melaporkan ion Co^{4+} menjadi ion Co^{3+} terjadi pada rentang suhu 200-600 °C sedangkan ion Co^{3+} menjadi ion Co^{2+} terjadi pada suhu > 800 °C.

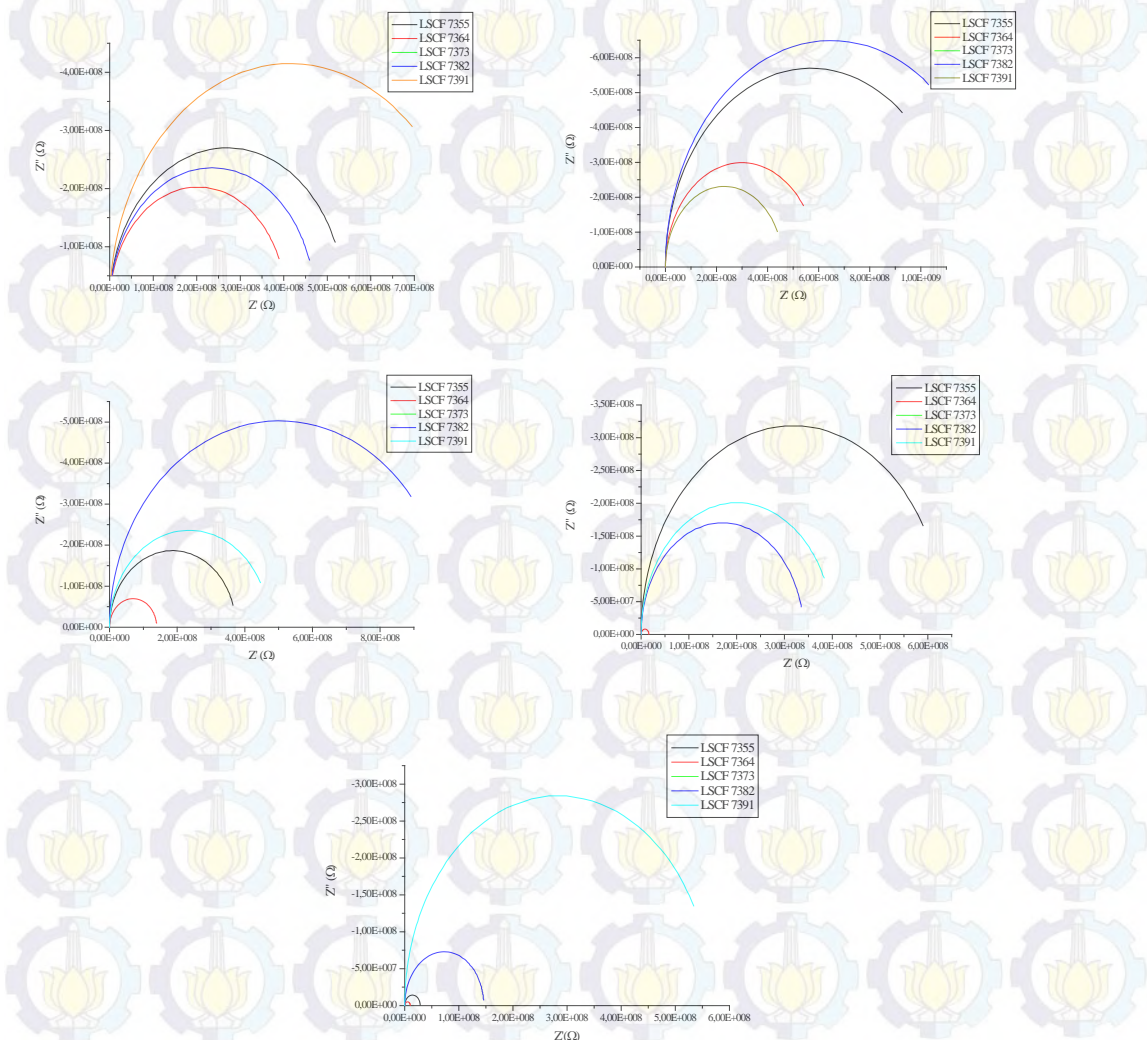
Koefisien muai panas membran perovskit pada penelitian ini lebih rendah dari penelitian yang dilakukan sebelumnya yaitu Tai et al. (1995) yang melaporkan koefisien muai panas membran $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$) pada suhu 100-900 °C berkisar 18.7-20.7 ppm/°C. Sehingga membran perovskit pada penelitian ini baik jika digunakan sebagai katalis reaksi oksidasi metana dalam reaktor.

4.3.4 Konduktivitas Membran LSCF

Pengukuran konduktivitas elektrik perlu dilakukan karena membran perovskit yang akan digunakan sebagai membran katalis reaksi oksidasi tersebut harus memiliki sifat konduktivitas. Dalam hal ini yang dapat terukur yaitu konduktivitas elektrik. Konduktivitas elektrik meliputi konduktivitas ionik dan

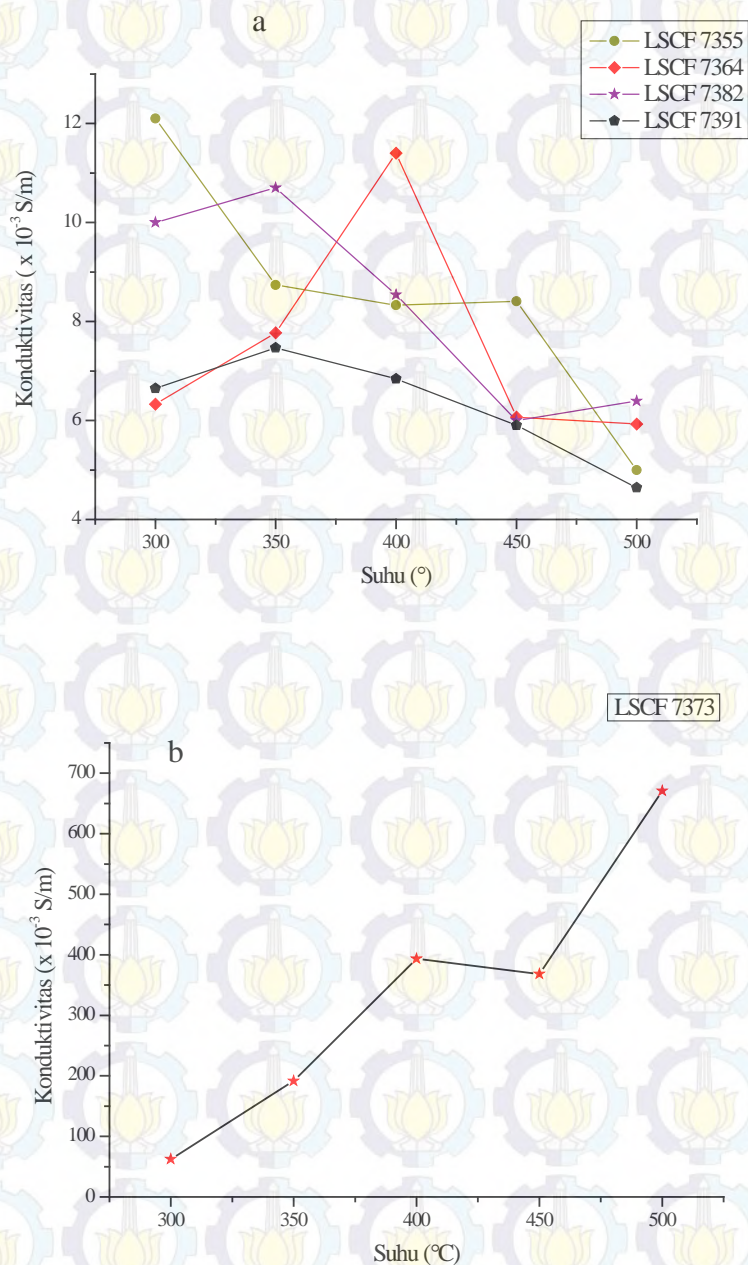
konduktivitas elektronik. Konduktivitas ionik berhubungan dengan pergerakan ion yang ada di dalam perovskit sedangkan konduktivitas elektronik berhubungan dengan pergerakan elektron di dalam perovskit.

Pengukuran konduktivitas elektrik pada penelitian ini dilakukan pada suhu 300-500°C menggunakan LCR meter. Alat LCR meter dapat menghasilkan data impedansi real (Z') dan $\tan \theta$. Data tersebut selanjutnya dianalisis sehingga diperoleh hubungan antara Z' dengan impedansi imajinear (Z'') menggunakan rumus $Z'' = Z' \times \tan \theta$. Hubungan kedua besaran tersebut dapat ditunjukkan pada Gambar 4.13. Nilai Z' diproyeksikan pada sumbu-X sedangkan nilai Z'' diproyeksikan pada sumbu-Y.



Gambar 4.12 Spektra impedansi dari LSCF (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C dan (e) 500°C

Hasil data di atas selanjutnya dimasukkan ke dalam program *Zview* untuk untuk mengetahui nilai R_{total} sehingga nilai konduktivitas elektriknya dapat dihitung menggunakan persamaan 2.8 yang terdapat pada lampiran 5. Hasil pengukuran konduktivitas elektrik membran perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ditunjukkan pada Gambar 4.13 dan Tabel 4.6.



Gambar 4.13 Nilai konduktivitas terhadap perubahan suhu pada membran perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) (a) LSCF 7355, 7364, 7382 dan 7391, (b) LSCF 7373

Tabel 4.6 Data hasil konduktivitas elektrik terhadap substituen Fe pada perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Komposisi Fe	Konduktivitas Membran (S/m)				
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
0.1	6.65×10^{-3}	7.47×10^{-3}	6.84×10^{-3}	5.9×10^{-3}	4.64×10^{-3}
0.2	10.0×10^{-3}	10.7×10^{-3}	8.54×10^{-3}	6.0×10^{-3}	6.39×10^{-3}
0.3	62.3×10^{-3}	191.4×10^{-3}	393.4×10^{-3}	368.4×10^{-3}	670.8×10^{-3}
0.4	6.33×10^{-3}	7.77×10^{-3}	11.4×10^{-3}	6.07×10^{-3}	5.93×10^{-3}
0.5	12.1×10^{-3}	8.47×10^{-3}	8.33×10^{-3}	8.41×10^{-3}	5.0×10^{-3}

Pada Gambar 4.12 dan Tabel 4.6 di atas diperoleh informasi perubahan nilai konduktivitas membran akibat perubahan suhu dan komposisi suhu. Membran perovskit LSCF 7391 dan LSCF 7382 pada suhu 300-350 °C, konduktivitas elektrik mengalami peningkatan akan tetapi pada suhu lebih 350 °C konduktivitas elektriknya menurun. Sedangkan membran perovskit LSCF 7373 dan LSCF 7364 pada suhu 300-400 °C konduktivitas elektrik naik namun pada suhu lebih dari 450 °C konduktivitas mengalami penurunan. Pada suhu 500 °C LSCF 7373 kembali mengalami kenaikan nilai konduktivitas. Membran perovskit LSCF 7355 pada suhu 300-400 °C mengalami penurunan konduktivitas akan tetapi pada suhu lebih dari 400 °C konduktivitasnya kembali mengalami kenaikan.

Konduktivitas elektrik merupakan gabungan konduktivitas elektronik dan konduktivitas ionik. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Petrov et al. (1995) melaporkan pada suhu tinggi pergerakan yang terjadi pada membran adalah ionik bukan elektronik. Hal ini disebabkan lubang-lubang dijadikan pergerakan elektron menjadi berkurang, sehingga konduktivitas yang dihasilkan merupakan konduktivitas ionik.

Nilai konduktivitas elektrik di atas suhu tertentu mengalami kenaikan disebabkan adanya tingkat elektron yang terjadi pada suhu tersebut meningkat sehingga konduktivitas yang terjadi merupakan konduktivitas elektriknya bukan ioniknya. Sebaliknya pada suhu tertentu konduktivitas elektriknya menjadi naik disebabkan elektron yang berada di dalam perovskit tersebut berkurang sehingga konduktivitas yang terbaca adalah konduktivitas ioniknya. Hal yang

serupa Zeng et al. (2007) melaporkan pada peningkatan suhu terjadi kompetisi antara pergantian ionik dan elektronik yang masing-masing menyumbang nilai konduktivitas ionik dan konduktivitas elektronik.

Nilai konduktivitas elektrik berubah selain karena peningkatan suhu tetapi juga disebabkan adanya jumlah substituen Fe yang menggantikan logam Co pada LSCF. Substituen Fe semakin banyak menggantikan logam Co menyebabkan konduktivitas elektrik meningkat, akibatnya konduktivitas ionik semakin rendah. Hal ini didukung pada penelitian terdahulu yaitu Petric et al. (2000) melaporkan jumlah substituen Fe semakin banyak menggantikan logam Co dalam perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ menyebabkan nilai konduktivitas ionik menurun.

Hasil pengamatan pada Gambar 4.13 dan Tabel 4.6 komposisi LSCF 7373 memiliki konduktivitas elektrik yang besar dibandingkan dengan komposisi lainnya pada setiap perubahan suhu. Hal tersebut disebabkan membran perovskit LSCF 7373 diduga memiliki kelebihan ion O^{2-} sehingga konduktivitas elektriknya menjadi tinggi. Kelebihan ion O^{2-} pada membran perovskit LSCF 7373 diduga disebabkan valensi Co yang terdapat pada membran tersebut keadaan tinggi yaitu +4, sehingga keberadaan bilangan oksidasi masing-masing logam pada membran tersebut adalah La^{3+} , Sr^{2+} , Co^{4+} dan Fe^{3+} . Jika keberadaan ion Co^{4+} dalam perovskit LSCF 7373 lebih banyak dari ion Co^{3+} maka membran tersebut memiliki kelebihan ion oksigen. Sehingga membran semakin mudah mengalami reduksi menghasilkan ion O^{2-} yang menyebabkan konduktivitas elektriknya cenderung meningkat. Hal tersebut didukung oleh peneliti sebelumnya yaitu Li et al. (2011) yang melaporkan konduktivitas $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ semakin menurun karena bertambahnya substituen Fe menggantikan Co sehingga keberadaan Co^{4+} lebih banyak daripada ion Co^{3+} .

Konduktivitas tinggi pada membran perovskit 7373 itu merupakan indikasi bahwa pada komposisi LSCF 7373 terdapat oksigen kisi yang paling besar. Hasil tersebut ditunjang oleh beberapa data yaitu muai panas, SEM, shrinkage dan kekerasan. Hubungannya dengan muai panas pada LSCF 7373 terlihat muai panas mengalami penurunan, sehingga komposisi tersebut dinyatakan banyak terdapat ion Co^{4+} karena ion Co^{4+} yang paling berperan pada muai panas.

Hubungannya dengan morfologi permukaan dari data SEM terlihat bahwa LSCF 7373 mempunyai gambaran partikel yang hampir sama rapatnya dengan komposisi LSCF 7382 dan 7391 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.9. Hal ini menunjukkan bahwa partikel ini mencapai kerapatan yang diinginkan yang didukung dengan data tingkat kekerasan. Tingkat kekerasan komposisi 7373 merupakan kekerasan yang dapat dikatakan tinggi meskipun bukan yang tertinggi. Hasil inipun ternyata sesuai dengan data penurunan diameter yang tidak begitu besar untuk komposisi 7373. Data lain yaitu intensitas pada difraktogram, ternyata kristalinitas komposisi LSCF 7373 bukan merupakan kristalinitas yang tertinggi dari perovskit yang sudah diamati. Hal ini berarti perovskit tersebut menguntungkan jika digunakan sebagai membran katalis oksidasi metana.

Berdasarkan semua data di atas, dapat disimpulkan bahwa perovskit yang paling optimal sebagai membran rapat yang nantinya akan diaplikasikan sebagai membran penghantar ion oksigen adalah komposisi LSCF 7373.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil pembahasan bab 4, maka dapat disimpulkan bahwa membran perovskit yang paling optimal sebagai membran rapat yang nantinya akan diaplikasikan sebagai membran penghantar ion oksigen adalah komposisi LSCF 7373. Membran perovskit LSCF 7373 memiliki kristalinitas, kerapatan, kekerasan dan konduktivitas yang tinggi serta memiliki muai panas yang rendah. Membran tersebut memiliki nilai kekerasan 615.31 Hv, konduktivitas elektrik 670.8×10^{-3} S/m; serta koefisien muai panas 13.98 ppm/°C.

5.2 Saran

Penelitian ini baru mencapai tahapan karakterisasi sifat-sifat fisik, mekanik dan kimia dari membran LSCF. Dalam aplikasi sebagai membran penghantar ion oksigen dan sekaligus sebagai katalis oksidasi parsial senyawa-senyawa hidrokarbon, maka perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang pengujian hantaran ion oksigen pada membran perovskit LSCF yang telah dihasilkan. Oleh karena itu perlu penelitian lanjutan yang mengkaji hantaran ion oksigen sekaligus aktivitas membran sebagai katalis reaksi oksidasi gas metana.

DAFTAR PUSTAKA

- Białobok, B., Trawczyn'ski, J. Mis'ta, W. and Zawadzki, M. (2007), "Ethanol Combustion Over Strontium and Cerium-Doped LaCoO_3 Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 72, pp. 395–403.
- Bredesen, R., Kristin Jordal, K. and Bolland, O. (2004), "High-temperature membranes in power generation with CO_2 capture", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 43, pp.1129–1158
- Chang, R. (2003), "General Chemistry: The Essential Concepts". Third Edition.
- Fansuri, H. and Onggo, D. (1998), "The Activity of Perovskiterelated Oxides LaBO_3 (B = Fe, Co, and Ni) as Carbon Monoxide Oxidation Catalyst", *Seminar MIPA ITB*. Bandung.
- Fansuri, H. and Onggo, D. (1999), "Comparison of Perovskite Oxides LaBO_3 (B = Fe, Co and Ni) Activity with Their Corresponding Metal Oxides (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , and NiO) as Catalyst for CO Oxidation Reaction by DTA Method", *SENAKI*. Surabaya, Jurusan Kimia FMIPA ITS.
- Faucheux, V., Audier, M., Rapenne, L. and Pignard, S. (2008), "Fabrication of thin and dense nano-crystalline membranes on porous substrates", *journal of materials processing technology*, Vol. 204, pp. 248–254.
- Fu, Y. P. and Wang, H.C. (2011), "Preparation and Characterization Of Ceramic Interconnect $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Al, Co, Cu, Fe) for IT-SOFCs", *Internasional Journal of hydrogen energy*, Vol. 36, pp.747-754.
- Goldwaser, M. R., Rivas, M. E., Lugo, M. L., Pietri, E., Perez-Zurita, J., Cubeiro, M. L., Griboval-Constant, A. and Leclercq G. (2005), "Combined Methane Reforming in Presence of CO_2 and O_2 Over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Mixed-Oxide Provsrites as Catalysts Precursors", *Catalysis today*, Vol. 31, pp.106-113.
- Hamakawa, S., Sato, K., Inoue, T., Nishioka, M., Kobayashi, K. and Mizukami, F. (2006), "Design of One-Component Ceramic Membrane-Reactor for Natural Gas Conversion", *Catalysis Today*, Vol. 117, pp. 297–303.
- Hong Lv, Wu, Y.J., Huang, B., Zhao, B.Y. and Hu, K. (2006), "Structure and electrochemical properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, Vol. 177, pp. 901–906.
- Huang, B.H., Malzbender, J., Steinbrech, R.W., Singheiser, L. (2009), "Mechanical properties of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes", *Solid State Ionics*, Vol. 180, pp. 241–245.

- Huang, B.X, Malzbender, J, Steinbrech, R.W., Wessel, E. Penkalla, H.J. and Singheiser, L. (2010), "Mechanical aspects of ferro-elastic behavior and phase composition of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ", *Journal of Membrane Science*, Vol. 349, pp. 183–188.
- Idayati, E. (2008), "Perbandingan Hasil Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ dari tiga variasi metode", Skripsi, FMIPA ITS, Surabaya.
- Jung, J., Mixture, S.T. and Edwards, D. D. (2010), "Oxygen stoichiometry, electrical conductivity, and thermopower measurements of BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.8$) in air", *Solid State Ionic*, Vol. 181, pp. 1287-1293.
- Lee, S., Lee, K. S., Woo, S. K., Kim, J. W., Ishihara, T. and Kim, D. K. (2003), "Oxygen Permeating Property of LaSrBFeO_3 (B=Co, Ga) Perovskite Membrane Surface-Modified by LaSrCoO_3 ", *Solid State Ionics*, Vol. 158, pp. 287-296.
- Lee, S., Woo, S. K., Lee, K. S. and Kim, D. K. (2006), "Mechanical Properties and Structural Stability of Perovskite-Type, Oxygen Permeable, Dense Membranes", *Desalination*, Vol. 193, pp. 236-243.
- Li, S., Jin, W., Huang, P., Xu, N., Shi, J. and Lin, Y.S. (1999), "Comparison of Oxygen Permeability and Stability of Perovskite Type $\text{La}_{0.2}\text{A}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Sr, Ba, Ca) Membranes", *Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 38, pp 2963-2972.
- Li, X., Jiang, X., Pang, S., Wang, Q., Su, Z. and Zhang, Q. (2011), "Effect of iron substitution content on structure, thermal expansion behavior and electrochemical properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp.13850-13857.
- Maulidah, N. (2011), "Sintesis dan Karakterisasi Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x, y \leq 0.5$) Dengan Metode Solid-State", Skripsi, FMIPA ITS, Surabaya.
- Möbius, A., Henriques, D. and Markus, T. (2009), "Sintering behaviour of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.8$) mixed conducting materials", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 2831–2839.
- Muller, U. (2006), "Inorganic Structural Chemistry", second edition, Philipps-Universität Marburg, Germany.
- Mundschau, M.V., Burk C.G. and Gribble Jr., D.A. (2008), "Diesel Fuel Reforming Using Catalytic Membrane Reactors", *Catalysis Today*, Vol. 136, pp. 190–205.

- Murwani, I.K., Scheurell, S., Feist, M. and Kemnitz, E. (2002), "¹⁸O-Isotope Exchange Behaviour and Oxidation Activity Of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 69, pp. 9–21.
- Ovenstone, J., White, J.S. and Misture, S.T. (2008), "Phase Transition and Phase Decomposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ in Low Oxygen Partial Pressures", *Journal of Power Sources*, Vol. 181, pp. 56-61.
- Park, J. H., Kim, J. P., Kwon, H. T. and Kim, J. (2008), "Oxygen Permeability, Electrical Property and Stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane", *Desalination*, Vol. 233, pp. 73-81.
- Petric, A. Huang, P. and Tiez, F. (2000), "Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O Perovskite For Solid Oxide Fuel Cells and Gas Separation Membranes", *Solid State Ionics*, Vol. 135, pp. 719-725.
- Petrov, A. N., Kononchuk, O. F., Andreev, A. V., Cherepanov, V. A., and Kofstad, P. (1995), "Crystal Structure, Electrical and Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics* Vol. 80, pp. 189-199
- Prihandoko, B. and Triwibowo, J. (2007), "Pengaruh LiClO_4 pada konduktivitas Katoda Komposit Keramik $\text{Li}_{1.37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ", LIPI.
- Radovic, M., Speakman, S.A., Allard, L.F., Payzant, E.A., Curzio, L.E., Krivenc, W.M., Lloyd, J., Fegely, L. and Orlovskaya, N. (2008), "Thermal, Mechanical and Phase Stability of LaCoO_3 in Reducing and Oxidizing Environments", *Journal of Power Sources*, Vol. 184, pp. 77–83.
- Shakeel, A. S., McCabe, J. F., Bull, S., Rusby, S. and Wassell, R. W. (2007), "Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods", *Dental Material*, Vol. 23, pp. 1079-1085.
- Simonot, L., Garin, F. and Maire, G. (1997), "A Comparative Study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ I. Preparation, Characterisation and Catalytic Properties for The Oxidation of CO", *Applied Catalys B: environmental*, Vol. 11, pp. 167-179.
- Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A. Liu, S. Lin, Y.S. and Diniz da Costa, J.C. (2008), "Mixed Ionic–Electronic Conducting (MIEC) Ceramic-Based Membranes for Oxygen Separation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 320, pp. 13–41.
- Tai, L-W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M. and Sehlin, S.R. (1995), "Structure and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part I. The System $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 76, pp. 259-271.

- Takahashi, Y., Kawahara, A., Suzuki, T., Hirano, M. and Shin, W. (2010), "Perovskite Membrane of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ for Partial Oxidation Of Methane to Syngas, *Solid State Ionics*, Vol. 181, pp. 300–305.
- Teraoka, Y., Nobunaga, T., Okamoto, K., Miura, N. and Yamazae, N. (1991), "Influence of Constituent Metal Cation Substituted LaCoO_3 on Mixed Conductivity and Oxygen Permeability", *Solid State Ionic*, Vol. 48, pp. 207-212.
- Teraoka, Y., Zhang, H. M., Okamoto, K. and Yamazoe, N. (1988), "Mixed Ionic-Electronic Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites Type Oxides", *Material Resources Bulletin*, Vol. 23, pp. 51-58.
- Tien-Thao N., Niaki M.H., Alamdari, H. and Kaliaguine, S. (2007), "Conversion of Syngas to Higher Alcohols over Nanosized $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ Perovskite Precursors", *Application Catalys A*, Vol., 326, pp. 152-163.
- Tong, J., Yang, W., Suda, H. and Haraya, K. (2006), "Initiation of Oxygen Permeation and POM Reaction in Different Mixed Conducting Ceramic Membrane Reactors", *Catalysis Today*, Vol. 118, pp. 144–150.
- Wang, H., Cong, Y., Cong, Y., Zhu, X. and Yang, W. (2003), "Structure and Oxygen Permeability of A Dual-Phase Membrane, *Journal of Membrane Science*, Vol. 224, pp. 107–115.
- Wang, B., Zydorczak, B., Wu, Z. T. and Li, K. (2009), Stabilities of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Oxygen Separation Membranes and Effect of Kinetic Demaxing/ Decomposition and Impurity Segregation, *Journal of membrane science*, Vol. 344, pp. 101-106.
- Xu, Q., Huang, D. P., Chen, W., Lee, J. H., Kim, B. H., Wang, H. and Yuan, R. Z. (2004), "Influence of Sintering Suhu on Microstructure and Inixed Eletronic-Ionic Conduction Properties of Perovskite Type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ Ceramics", *Ceramics International*, Vol. 30, pp. 429-433.
- Yang, W., Wang, H., Zhu, X. and Lin, L. (2005), "Development and Application of Oxygen Permeable Membrane in Selective Oxidation of Light Alkanes", *Topics in Catalysis*, Vol. 3, pp. 155-167.
- Yaremchenko, A. A., Valente, A. A., Kharton, V. V., Tsipis, E.V., Frade, J. R., Naumovich, E. N., Rocha, J. and Marques, F. M. B. (2003), "Oxidation of Dry Methane on the Surface of Oxygen Ion-conducting Membranes", *Catalysis Letters*, Vol. 91, pp. 169-174.

Zawadzki, M., Grabowska, H. and Trawczyński, J. (2010), "Effect of Synthesis Method of LSCF Perovskite on its Catalytic Properties for Phenol Methylation", *Solid State Ionics*, Vol 181, pp. 1131-1139.

Zeng, P., Chen, Z., Zhou, W., Gu, H., Shao Z. and Liu, S., (2007), "Re-evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite as Oxygen Semi-permeable Membrane", *Journal of Membrane Science*, Vol. 291, pp. 148-156.

Zhang, H.M., Shimizu, Y., Teraoka, Y., Miura, N. and Yamazoe, N. (1990), "Oxygen Sorption and Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-Type Oxides", *Journal Catalysis*, Vol.121, pp. 432-440.

Zhu, Y., Tan, R., Feng, J., Ji, S. and Cao, L. (2001), "The Reaction and Poisoning Mechanism of SO_2 and Perovskite LaCoO_3 Film Model Catalysts", *Applied Catalysis A*, Vol. 209, pp. 71-77.

RIWAYAT PENULIS



Mohammad Lisief Hariyanto dilahirkan di Pamekasan, 13 Agustus 1980 dari pasangan H. Mus Susanto dan Hj. Sriyati Hatidja (Almh.). Pendidikan pertama ditempuh pada jenjang Taman Kanak-kanak di TK Nurul Iman Pamekasan pada tahun 1987, kemudian melanjutkan pendidikan dasar di SDN Lawangan Daya III Pamekasan pada tahun 1993. Pendidikan menengah pertama ditempuh di SMPN 2 Pamekasan pada tahun 1996 dan melanjutkan pada pendidikan menengah atas di SMAN 2 Pamekasan pada tahun 1999.

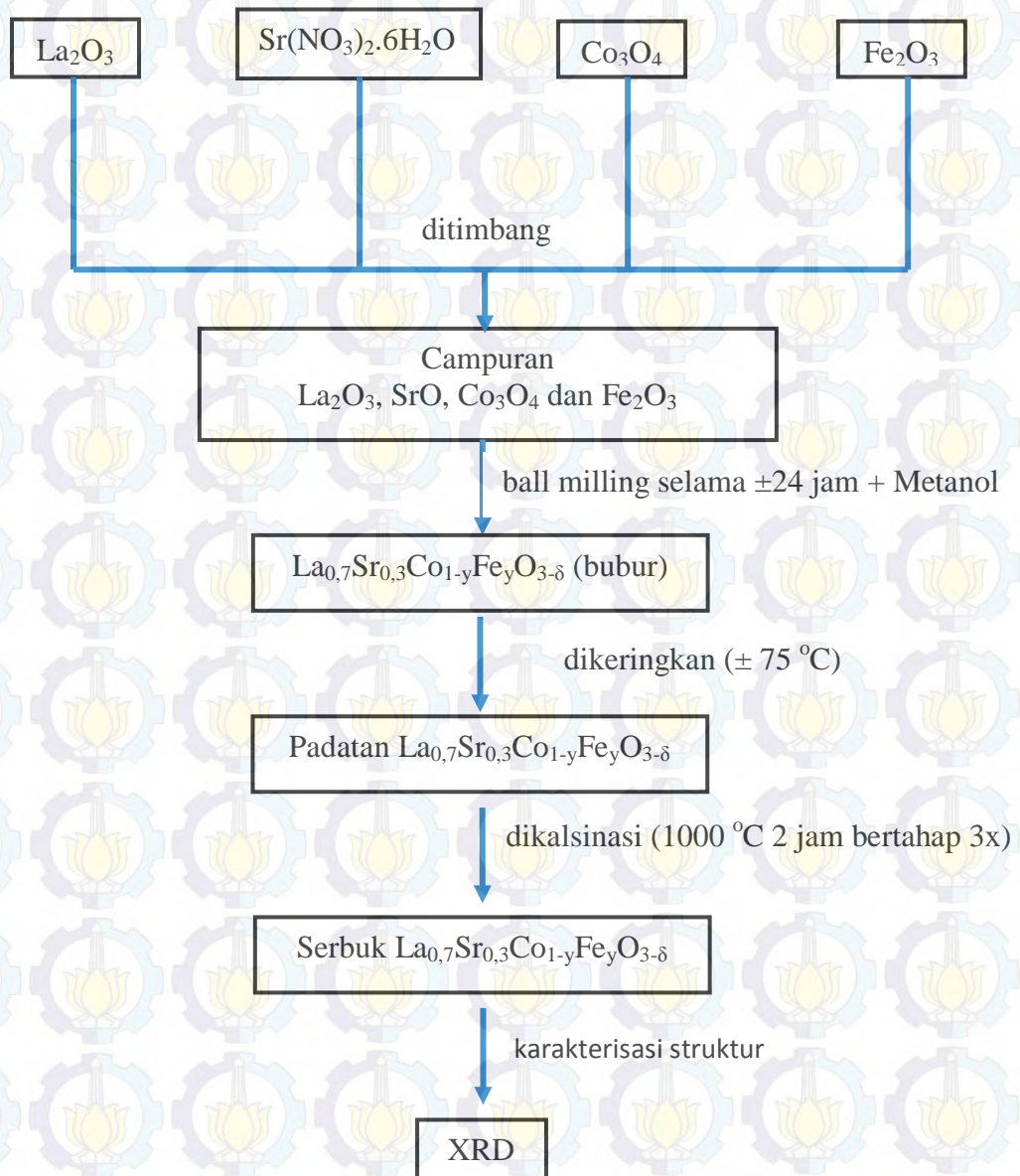
Tahun 1999 melanjutkan pendidikan Strata-1 (S1) pada jurusan kimia program studi pendidikan kimia FMIPA Universitas Negeri Malang (UM), diselesaikan pada bulan Februari tahun 2004. Sejak 2004-sekarang penulis mengabdikan menjadi guru di MAN 1 Pamekasan dan MA Al Djufri mengajar bidang studi Kimia dan TIK. Disamping itu penulis juga mengabdikan sebagai instruktur smart pada pendidikan non formal “PRIMAGAMA” mulai tahun 2001-sekarang.

Pada tahun 2009 melanjutkan studi Strata-2 (S2) di program studi kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS-Surabaya) bergabung dalam grup penelitian Membran Oksida Perovskit LSCF dibawah bimbingan Bapak Hamzah Fansuri, M. Si., Ph.D. Penulis menyelesaikan tesis dengan judul “Optimasi Komposisi Oksida Perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$ dengan interval 0.1) sebagai membran rapat” yang telah di publikasikan pada Seminar Nasional Kimia di Universitas Negeri Surabaya pada tanggal 19 Februari 2011.

LAMPIRAN-LAMPIRAN

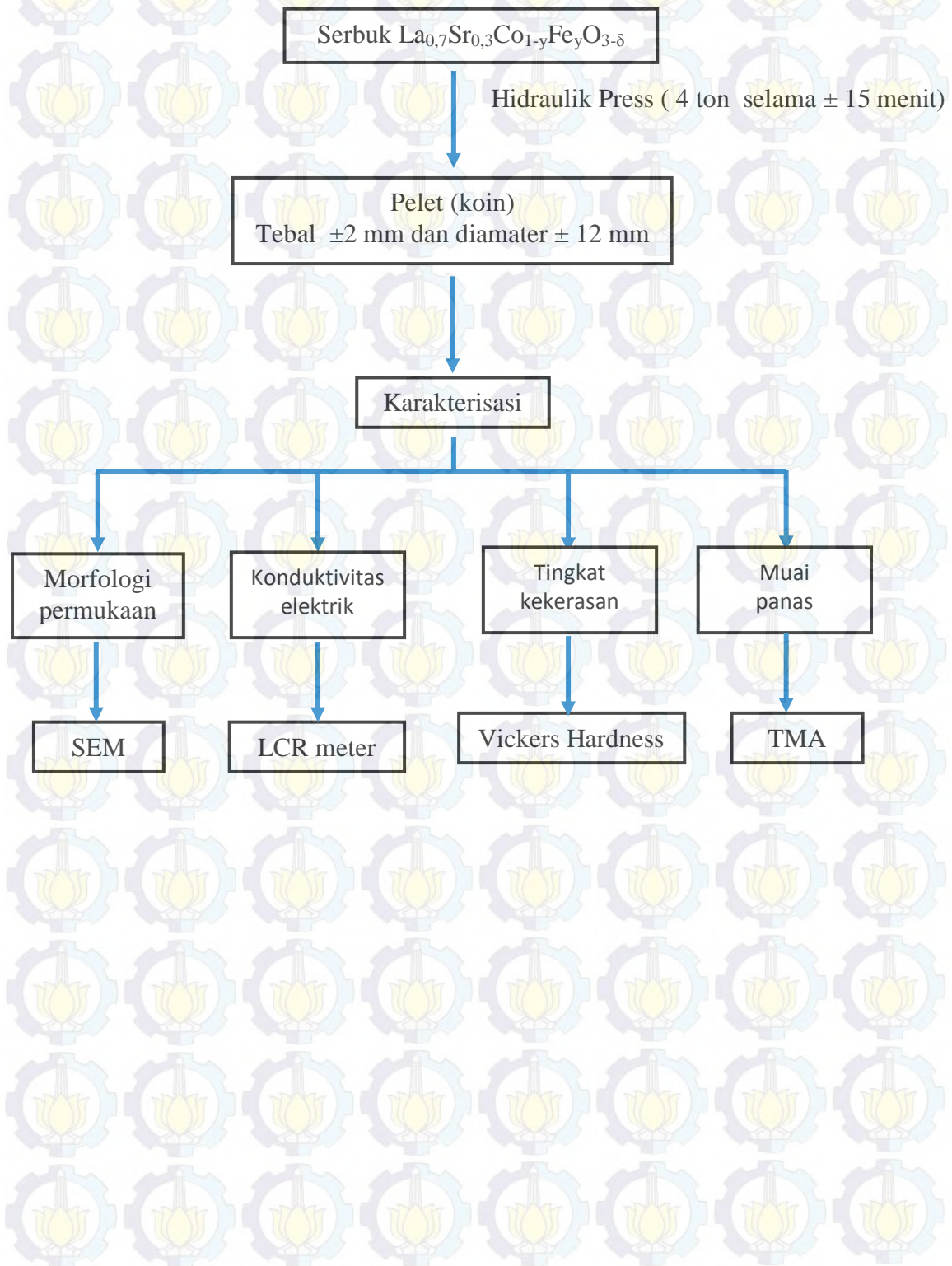
Lampiran 1:

Skema Sintesis Serbuk Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq y \leq 0,5$ dengan interval 0,1) menggunakan Metode Solid State



Lampiran 2:

Skema Preparasi Pelet Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 \leq y \leq 0,5$) dengan interval 0,1)



Lampiran 3:

Perhitungan Komposisi oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ menggunakan Metode *Solid-State* ($x=0,3$ dan $y=0,1;0,3;0,4;0,5$)

1. Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7391)

$$\begin{aligned} \text{Mr} &= 0,7.(138,91) + 0,3.(87,62) + 0,9.(58,933) + 0,1.(55,847) + 3.(16) \\ &= 230,1474 \text{ gram/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mol} &= \text{gr/Mr} \\ &= 50 / 230,1474 \\ &= 0,2173 \text{ mol} \end{aligned}$$

Reaksi :



Maka massa yang dibutuhkan untuk :

$$\begin{aligned} \text{La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,2173 \times 325,82 \\ &= 24,78 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SrO} &= 0,3 \times 0,2173 \times 103,62 \\ &= 6.75 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Co}_3\text{O}_4 &= 0,3 \times 0,2173 \times 240,799 \\ &= 15.70 \text{ gram} \end{aligned}$$

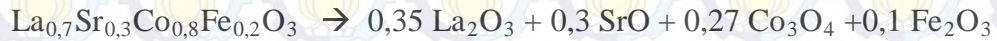
$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,05 \times 0,2173 \times 159,694 \\ &= 1.74 \text{ gram} \end{aligned}$$

2. Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7382)

$$\begin{aligned} \text{Mr} &= 0,7.(138,91) + 0,3.(87,62) + 0,8.(58,933) + 0,2.(55,847) + 3.(16) \\ &= 229,8388 \text{ gram/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mol} &= \text{gr/Mr} \\ &= 50 / 229,8388 \\ &= 0,2175 \text{ mol} \end{aligned}$$

Reaksi :



Maka massa yang dibutuhkan untuk :

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,2175 \times 325,82 \\ &= 24.86 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{SrO} &= 0,3 \times 0,2175 \times 103,62 \\ &= 6.78 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{Co}_3\text{O}_4 &= 0,27 \times 0,2175 \times 240,799 \\ &= 14.17 \text{ gram} \end{aligned}$$

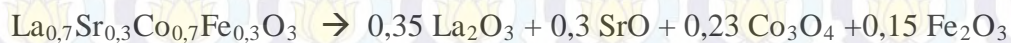
$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,1 \times 0,2175 \times 159,694 \\ &= 3.49 \text{ gram} \end{aligned}$$

3. Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (**LSCF 7373**)

$$\begin{aligned} \text{➤ } M_r &= 0,7.(138,91) + 0,3.(87,62) + 0,7.(58,933) + 0,3.(55,847) + 3.(16) \\ &= 229,5302 \text{ gram/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{mol} &= \text{gr}/M_r \\ &= 50 / 229,5302 \\ &= 0,2178 \text{ mol} \end{aligned}$$

Reaksi :



Maka massa yang dibutuhkan untuk :

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,2178 \times 325,82 \\ &= 24.85 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{SrO} &= 0,3 \times 0,2178 \times 103,62 \\ &= 6.77 \text{ gram} \end{aligned}$$

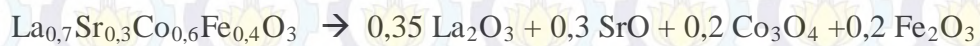
$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{Co}_3\text{O}_4 &= 0,23 \times 0,2178 \times 240,799 \\ &= 12.24 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,15 \times 0,2178 \times 159,694 \\ &= 5.22 \text{ gram} \end{aligned}$$

4. Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7364)

$$\begin{aligned} \text{➤ } M_r &= 0,7.(138,91) + 0,3.(87,62) + 0,6.(58,933) + 0,4.(55,847) + 3.(16) \\ &= 229,2216 \text{ gram/mol} \\ \text{➤ } \text{mol} &= \text{gr}/M_r \\ &= 50 / 229,2216 \\ &= 0,2181 \text{ mol} \end{aligned}$$

Reaksi :



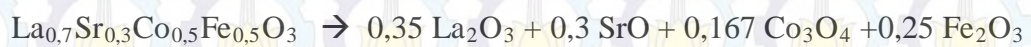
Maka massa yang dibutuhkan untuk :

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,2181 \times 325,82 \\ &= 24,88 \text{ gram} \\ \text{➤ } \text{SrO} &= 0,3 \times 0,2181 \times 103,62 \\ &= 6,78 \text{ gram} \\ \text{➤ } \text{Co}_3\text{O}_4 &= 0,2 \times 0,2181 \times 240,799 \\ &= 10,51 \text{ gram} \\ \text{➤ } \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,2 \times 0,2181 \times 159,694 \\ &= 6,97 \text{ gram} \end{aligned}$$

5. Oksida Perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7355)

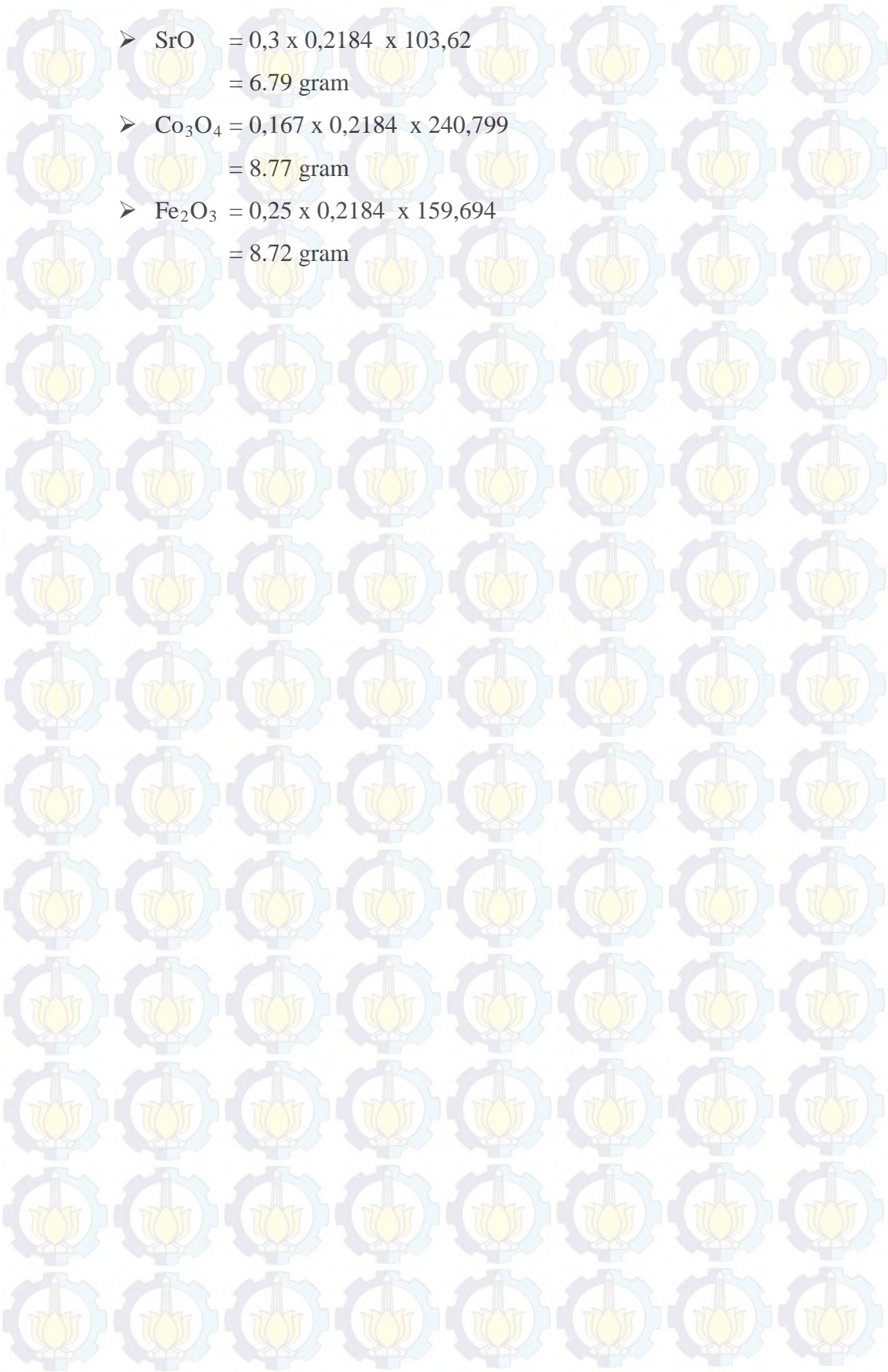
$$\begin{aligned} \text{➤ } M_r &= 0,7.(138,91) + 0,3.(87,62) + 0,5.(58,933) + 0,5.(55,847) + 3.(16) \\ &= 228,913 \text{ gram/mol} \\ \text{➤ } \text{mol} &= \text{gr}/M_r \\ &= 50 / 228,913 \\ &= 0,2184 \text{ mol} \end{aligned}$$

Reaksi :



Maka massa yang dibutuhkan untuk :

$$\begin{aligned} \text{➤ } \text{La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,2184 \times 325,82 \\ &= 24,91 \text{ gram} \end{aligned}$$



➤ $\text{SrO} = 0,3 \times 0,2184 \times 103,62$
 $= 6.79 \text{ gram}$

➤ $\text{Co}_3\text{O}_4 = 0,167 \times 0,2184 \times 240,799$
 $= 8.77 \text{ gram}$

➤ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,25 \times 0,2184 \times 159,694$
 $= 8.72 \text{ gram}$

Lampiran 4:

LSCF 7391

COMM TREOR solution (Automatic generated PCR file)

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 63 2 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1

!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 -2 0 0 0

!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz

1.540600 1.540600 1.0000 40.0000 7.0000 0.0000 0.0000 30.0000 0.0000

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00

! 2Theta/TOF Background

20.930 2.333

22.130 2.000

22.650 2.667

24.590 3.000

25.090 1.667

26.430 2.333

27.750 4.000

29.030 2.333

30.990 3.333

32.030 4.000

33.750 5.000

34.690 5.667

35.610 3.333

37.630 3.333

38.090 3.333

39.630 3.000

41.570 5.000

41.830 3.000

42.870 3.333

45.270 5.000

45.590 5.667

46.710 14.667

48.910 3.000

50.090 2.667

51.130 3.333

51.810 3.333

54.110 6.000

54.750 3.667

56.470 6.667

57.170 5.667

58.170 24.333

60.270 6.000

61.070 6.000

62.690 3.000

64.090 3.667

64.510 3.667

66.570	4.000
67.270	4.667
68.310	17.333
70.670	4.667
71.850	3.667
72.230	3.667
73.330	9.333
75.210	6.667
76.090	4.667
77.210	8.000
79.650	15.000
80.030	9.333
80.950	4.333
82.450	5.667
84.550	8.000
84.890	7.667
86.330	5.000
88.390	19.333
89.510	10.667
89.890	6.333
91.530	6.000
93.310	10.000
94.750	6.667
95.170	7.667
96.190	30.667
98.650	19.333
99.650	7.000
! Excluded regions (LowT HighT)	
0.00	19.57
62.29	180.00
0 !Number of refined parameters	
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code	
0.0000	0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
phase 1:	
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More	
0 0	0.0 0.0 0.0 2 0 0 0 0 0.00 0 5 0
P 4/M M M <--Space group symbol	
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model	
.10000E-03	0.25 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
0.00000	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model	
1.0000	-1.0000 0.0050 0.0000 0.0000 0.00000 0.00000 0
0.00	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma	
3.841630	3.841630 2.727327 90.000000 90.000000 90.000000
0.00	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4	
1.00000	0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

LSCF 7382

COMM TREOR solution (Automatic generated PCR file)

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 63 2 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1

!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 -2 0 0 0

! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz

1.540600 1.540600 1.0000 40.0000 7.0000 0.0000 0.0000 30.0000 0.0000

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00

! 2Theta/TOF Background

20.690 1.667

21.390 3.667

23.570 4.000

24.790 3.333

26.290 2.333

27.170 3.667

27.630 1.667

29.310 3.000

30.170 3.667

31.650 3.333

33.770 8.000

35.130 1.667

35.690 3.333

37.450 3.333

37.970 5.000

39.290 2.667

41.590 9.333

42.670 4.333

43.530 4.667

45.390 5.333

45.530 4.333

47.930 14.333

49.030 5.667

49.830 4.333

50.910 4.667

52.490 7.333

54.230 5.667

54.310 4.333

55.710 5.667

56.890 4.667

58.130 57.333

60.530 6.000

61.050 5.000

62.630 3.667

63.330 3.333

64.570 2.667

66.630 4.667

67.010	2.667
68.310	26.333
70.450	7.000
70.890	4.000
72.190	4.667
74.390	19.667
75.270	7.000
76.050	4.333
77.210	13.333
79.670	30.667
80.330	8.333
81.130	7.333
82.290	10.667
84.750	9.667
85.270	6.333
86.410	5.667
88.550	10.333
88.610	14.000
90.490	10.000
91.390	6.667
92.970	9.667
94.210	12.667
95.050	11.000
96.290	40.333
98.330	42.333
99.930	6.333

! Excluded regions (LowT HighT)

0.00	19.61
62.42	180.00

0 !Number of refined parameters

! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code

0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
--------	--------	--------	--------	--------	--------

phase 1:

!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

0	0	0.0	0.0	0.0	2	0	0	0	0	0.00	0	5	0
---	---	-----	-----	-----	---	---	---	---	---	------	---	---	---

P 4/M M M <--Space group symbol

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

.10000E-03	0.25	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0
0.00000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model

1.0000	-1.0000	0.0050	0.0000	0.0000	0.00000	0.00000	0
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! a b c alpha beta gamma

5.448894	5.448894	5.393820	90.000000	90.000000	90.000000	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4

1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

LSCF 7373

COMM TREOR solution (Automatic generated PCR file)

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 63 2 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1

!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 -2 0 0 0

! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz

1.540600 1.540600 1.0000 40.0000 7.0000 0.0000 0.0000 30.0000 0.0000

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00

! 2Theta/TOF Background

20.110 2.333

21.590 3.333

23.450 4.333

24.410 1.667

25.530 2.667

26.610 2.333

27.890 2.333

29.170 2.000

30.170 2.667

31.750 3.667

33.790 6.333

34.270 2.333

35.470 4.000

37.330 3.667

38.370 4.667

39.770 6.333

41.510 7.000

42.090 3.667

43.230 2.333

45.330 3.000

45.590 2.667

47.850 11.333

48.830 3.667

49.310 2.333

50.850 3.333

51.870 4.333

54.190 6.000

55.030 5.333

55.950 4.333

57.150 5.000

58.110 40.667

60.450 3.333

60.990 5.333

62.270 2.333

64.050 4.667

64.450 5.000

65.950 4.000

67.210	3.667
68.270	34.667
70.390	4.667
71.150	4.000
72.670	7.000
74.070	16.333
75.590	3.667
75.870	3.667
77.450	13.333
79.550	15.000
80.510	5.000
81.210	5.667
82.230	10.667
84.190	8.667
85.390	7.667
86.410	6.000
88.230	18.333
89.510	9.667
90.230	5.333
91.310	7.000
93.270	8.667
94.350	7.667
95.170	11.000
96.190	65.667
98.690	22.667
99.930	8.667

! Excluded regions (LowT HighT)

0.00	15.75
103.76	180.00

0 !Number of refined parameters

! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code

0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
--------	--------	--------	--------	--------	--------

phase 1:

!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

0	0	0.0	0.0	0.0	2	0	0	0	0	0.00	0	5	0
---	---	-----	-----	-----	---	---	---	---	---	------	---	---	---

P 4/M M M <--Space group symbol

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

.10000E-03	0.25	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0
0.00000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model

1.0000	-1.0000	0.0050	0.0000	0.0000	0.00000	0.00000	0
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! a b c alpha beta gamma

10.892681	10.892681	3.297938	90.000000	90.000000	90.000000	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4

1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

LSCF 7364

COMM TREOR solution (Automatic generated PCR file)

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 63 2 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1

!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 -2 0 0 0

! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz

1.540600 1.540600 1.0000 40.0000 7.0000 0.0000 0.0000 30.0000 0.0000

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00

! 2Theta/TOF Background

20.690 3.000

21.550 1.667

23.650 3.000

23.930 3.000

25.550 2.333

26.450 1.333

27.750 3.000

29.050 3.000

30.330 2.000

31.490 4.667

33.690 7.333

34.410 2.000

35.490 3.667

37.390 2.333

37.830 2.333

39.230 3.333

41.550 4.000

42.070 3.667

43.010 3.667

44.210 5.000

45.790 4.000

47.910 8.333

49.110 2.000

49.950 3.000

50.530 5.000

51.910 5.000

54.050 5.667

54.530 3.333

55.930 2.333

56.890 4.000

59.350 51.333

60.430 5.667

61.030 4.333

62.950 2.000

63.550 3.333

64.650 5.000

65.810 6.333

67.470	9.667
69.510	39.667
70.690	2.667
71.930	5.000
72.270	6.333
74.590	7.333
74.870	6.000
76.110	3.667
77.150	17.000
79.610	13.000
80.230	7.333
81.190	4.667
82.290	18.000
84.310	9.333
85.230	2.667
86.050	8.000
87.990	19.333
89.530	7.333
90.470	9.333
91.150	12.667
93.330	10.000
94.330	10.333
95.030	16.000
97.290	74.333
98.330	18.333
99.230	13.667
! Excluded regions (LowT HighT)	
0.00	15.74
103.41	180.00
0	!Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code	
0.0000	0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
phase 1:	
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More	
0	0 0 0.0 0.0 0.0 2 0 0 0 0 0.00 0 5 0
P 6/M M M <--Space group symbol	
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model	
.10000E-03	0.25 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
0.00000	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model	
1.0000	-1.0000 0.0050 0.0000 0.0000 0.00000 0.00000 0
0.00	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma	
9.436116	9.436116 13.390286 90.000000 90.000000 120.000000
0.00	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4	
1.00000	0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

LSCF 7355

COMM TREOR solution (Automatic generated PCR file)

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 63 2 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1

!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 -2 0 0 0

! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz

1.540600 1.540600 1.0000 40.0000 7.0000 0.0000 0.0000 30.0000 0.0000

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00

! 2Theta/TOF Background

20.150 4.000

21.690 1.333

23.490 3.000

24.410 1.667

25.510 5.667

27.390 3.333

27.850 3.333

29.090 3.000

30.610 2.667

31.530 5.333

33.810 4.000

34.050 1.667

35.570 1.333

37.470 2.333

37.790 2.000

39.090 3.333

41.550 2.667

41.690 3.000

43.910 3.000

44.290 4.333

45.430 5.667

47.870 8.333

48.470 5.333

49.330 4.667

50.570 3.000

51.810 7.000

54.130 4.333

54.890 1.667

56.110 3.333

56.950 5.000

59.210 43.667

60.610 4.333

60.950 3.000

62.090 2.333

63.350 2.333

64.450 3.667

65.930 2.333

67.130	3.667
69.490	24.333
70.630	3.667
70.950	4.333
72.230	6.000
74.570	6.333
75.370	2.667
76.290	4.333
77.170	33.667
79.650	9.667
80.630	3.667
80.970	6.333
83.390	15.667
83.690	11.333
84.830	8.000
86.190	16.333
88.530	14.333
89.410	6.333
89.990	7.333
92.090	15.667
92.950	11.000
93.730	12.667
94.970	36.000
97.370	52.667
98.630	12.000
99.750	6.000

! Excluded regions (LowT HighT)

0.00	17.45
83.84	180.00

0 !Number of refined parameters

! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code

0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
--------	--------	--------	--------	--------	--------

phase 1:

!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

0	0	0.0	0.0	0.0	2	0	0	0	0	0.00	0	5	0
---	---	-----	-----	-----	---	---	---	---	---	------	---	---	---

P 4/M M M <--Space group symbol

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

.10000E-03	0.25	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0
0.00000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model

1.0000	-1.0000	0.0050	0.0000	0.0000	0.00000	0.00000	0
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! a b c alpha beta gamma

10.978634	10.978634	5.451012	90.000000	90.000000	90.000000	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4

1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Lampiran 5:

Hasil Pengukuran dan Perhitungan Konduktivitas Sampel dengan Variasi LSCF

NO.	JENIS LSCF	VARIASI SUHU (°C)	TEBAL (t) / (mm)	LUAS ELEKTRODE (A) / (mm ²)	RESISTIVITAS (R) / (Ω)	KONDUKTIVITAS (K) / (Ω ⁻¹ .mm ⁻¹)
1	7355	300	2,02	9,5	1,75E+04	1,21E-05
		350	2,02	9,5	2,51E+04	8,47E-06
		400	2,02	9,5	2,55E+04	8,33E-06
		450	2,02	9,5	2,53E+04	8,41E-06
		500	2,02	9,5	4,25E+04	5,00E-06
2	7364	300	1,86	10,5	2,80E+04	6,33E-06
		350	1,86	10,5	2,28E+04	7,77E-06
		400	1,86	10,5	1,55E+04	1,14E-05
		450	1,86	10,5	2,92E+04	6,07E-06
		500	1,86	10,5	2,99E+04	5,93E-06
3	7373	300	1,79	7	4,10E+03	6,23E-05
		350	1,79	7	1,34E+03	1,91E-04
		400	1,79	7	6,50E+02	3,93E-04
		450	1,79	7	6,94E+02	3,68E-04
		500	1,79	7	3,81E+02	6,71E-04
4	7382	300	1,97	8	2,46E+04	1,00E-05
		350	1,97	8	2,31E+04	1,07E-05
		400	1,97	8	2,88E+04	8,54E-06
		450	1,97	8	4,11E+04	6,00E-06
		500	1,97	8	3,85E+04	6,39E-06
5	7391	300	1,93	10,5	2,77E+04	6,65E-06
		350	1,93	10,5	2,46E+04	7,47E-06
		400	1,93	10,5	2,69E+04	6,84E-06
		450	1,93	10,5	3,07E+04	5,99E-06
		500	1,93	10,5	3,96E+04	4,64E-06

Lampiran 6:

DATA HASIL MICROHARDNESS OKSIDA PEROVSKIT LSCF

1. DATA HASIL MICROHARDNESS OKSIDA PEROVSKIT LSCF 7355

POSISI TITIK	SUMBU		JARAK		MICROHARDNESS		HRA
	X	Y	d1 (thd sb.X)	d2 (thd sb.Y)	TIAP JARAK	RATA- RATA	
1	4,00	0,00	72,40	75,67	340,00	342,50	67,60
1	4,00	0,00	70,96	75,88	344,00		67,80
1	4,00	0,00	71,25	75,70	343,50		67,80
2	4,00	-2,00	67,61	72,98	375,30	370,27	69,60
2	4,00	-2,00	66,31	75,59	368,40		69,20
2	4,00	-2,00	66,50	75,66	367,10		69,10
3	4,00	-4,00	62,40	60,99	490,00	494,20	74,90
3	4,00	-4,00	61,09	60,29	503,40		75,50
3	4,00	-4,00	61,59	61,55	489,20		74,90
4	4,00	-6,00	86,25	86,81	247,70	241,07	61,50
4	4,00	-6,00	88,31	88,46	237,40		61,00
4	4,00	-6,00	88,03	88,45	238,10		60,50
5	4,00	-8,00	65,59	66,65	424,10	415,37	72,00
5	4,00	-8,00	66,86	67,09	413,40		71,60
5	4,00	-8,00	67,33	67,41	408,60		71,30
6	0,00	-4,00	65,81	67,47	417,60	419,77	71,80
6	0,00	-4,00	65,47	67,61	418,80		71,80
6	0,00	-4,00	65,30	67,14	422,90		72,00
7	2,00	-4,00	64,13	64,87	445,80	434,37	73,10
7	2,00	-4,00	64,14	64,77	446,40		73,10
7	2,00	-4,00	67,18	67,19	410,90		71,40
8	6,00	-4,00	68,05	69,80	390,40	388,50	70,30
8	6,00	-4,00	68,69	69,95	385,90		70,10
8	6,00	-4,00	68,25	69,80	389,20		70,30
9	8,00	-4,00	70,46	71,25	369,40	373,37	69,30
9	8,00	-4,00	70,22	70,31	375,60		69,60
9	8,00	-4,00	70,06	70,56	375,10		69,60
RATA-RATA			69,27	71,11	386,60	386,60	69,88

2. DATA HASIL MICROHARDNESS OKSIDA PEROVSKIT LSCF 7364

POSISI	SUMBU		JARAK		MICROHARDNESS		HRA
TITIK	X	Y	d1 (thd sb.X)	d2 (thd sb.Y)	TIAP JARAK	RATA- RATA	
1	4,00	0,00	63,85	64,60	449,60	445,97	73,30
1	4,00	0,00	64,04	65,08	444,90		73,00
1	4,00	0,00	64,13	65,22	443,40		73,00
2	4,00	-2,00	61,68	62,33	482,40	466,60	74,60
2	4,00	-2,00	62,05	64,06	466,40		73,90
2	4,00	-2,00	63,41	64,84	451,00		73,30
3	4,00	-4,00	57,86	57,77	554,70	547,90	77,20
3	4,00	-4,00	57,60	58,59	549,40		77,00
3	4,00	-4,00	58,62	58,63	539,60		76,70
4	4,00	-6,00	58,94	59,13	532,10	529,67	76,40
4	4,00	-6,00	59,04	59,40	528,80		76,30
4	4,00	-6,00	59,13	59,38	528,10		76,30
5	4,00	-8,00	66,80	66,91	414,90	413,47	71,60
5	4,00	-8,00	66,63	67,01	415,30		71,70
5	4,00	-8,00	67,06	67,42	410,20		71,40
6	0,00	-4,00	61,05	62,02	489,60	487,13	74,90
6	0,00	-4,00	60,95	62,37	487,80		74,80
6	0,00	-4,00	60,80	63,00	484,00		74,70
7	2,00	-4,00	76,21	76,39	318,50	315,63	66,30
7	2,00	-4,00	77,65	76,50	312,20		65,90
7	2,00	-4,00	76,56	76,59	316,20		66,20
8	6,00	-4,00	55,36	55,16	607,30	606,53	78,80
8	6,00	-4,00	55,27	55,26	607,10		78,80
8	6,00	-4,00	55,44	55,27	605,20		78,80
9	8,00	-4,00	62,70	62,88	470,40	462,77	74,10
9	8,00	-4,00	63,43	64,52	453,10		73,40
9	8,00	-4,00	63,07	63,26	464,80		73,90
RATA-RATA			62,94	63,47	475,07	475,07	73,94

3. DATA HASIL MICROHARDNESS OKSIDA PEROVSKIT LSCF 7373

POSISI TITIK	SUMBU		JARAK		MICROHARDNESS		HRA
	X	Y	d1 (thd sb.X)	d2 (thd sb.Y)	TIAP JARAK	RATA- RATA	
1	4,00	0,00	54,70	56,09	604,30	613,03	78,80
1	4,00	0,00	53,59	56,20	615,40		79,10
1	4,00	0,00	53,31	56,12	619,40		79,20
2	4,00	-2,00	52,00	55,75	639,00	629,60	79,80
2	4,00	-2,00	52,98	55,15	634,50		79,60
2	4,00	-2,00	53,46	56,34	615,30		79,10
3	4,00	-4,00	55,68	56,03	594,40	591,20	78,50
3	4,00	-4,00	55,73	56,20	592,10		78,40
3	4,00	-4,00	55,31	56,15	587,10		78,60
4	4,00	-6,00	54,61	56,73	598,30	605,30	78,60
4	4,00	-6,00	54,25	56,22	607,90		78,90
4	4,00	-6,00	54,17	56,13	609,70		78,90
5	4,00	-8,00	54,58	56,54	600,70	607,13	78,70
5	4,00	-8,00	54,36	55,84	610,80		78,90
5	4,00	-8,00	54,12	56,16	609,90		78,90
6	0,00	-4,00	55,36	57,25	584,90	583,37	78,20
6	0,00	-4,00	55,63	57,50	579,60		78,10
6	0,00	-4,00	55,16	57,39	585,60		78,20
7	2,00	-4,00	54,86	55,75	606,30	611,43	78,80
7	2,00	-4,00	54,52	55,70	610,60		78,90
7	2,00	-4,00	54,33	55,28	617,40		79,10
8	6,00	-4,00	52,62	53,54	658,20	658,53	80,20
8	6,00	-4,00	52,80	53,46	656,90		80,20
8	6,00	-4,00	52,68	53,30	660,50		80,30
9	8,00	-4,00	54,02	54,12	634,30	638,20	79,60
9	8,00	-4,00	52,78	53,96	651,00		80,00
9	8,00	-4,00	54,36	54,22	629,30		79,50
RATA-RATA			54,15	55,67	615,31	615,31	79,08

4. DATA HASIL MICROHARDNESS OKSIDA PEROVSKIT LSCF 7382

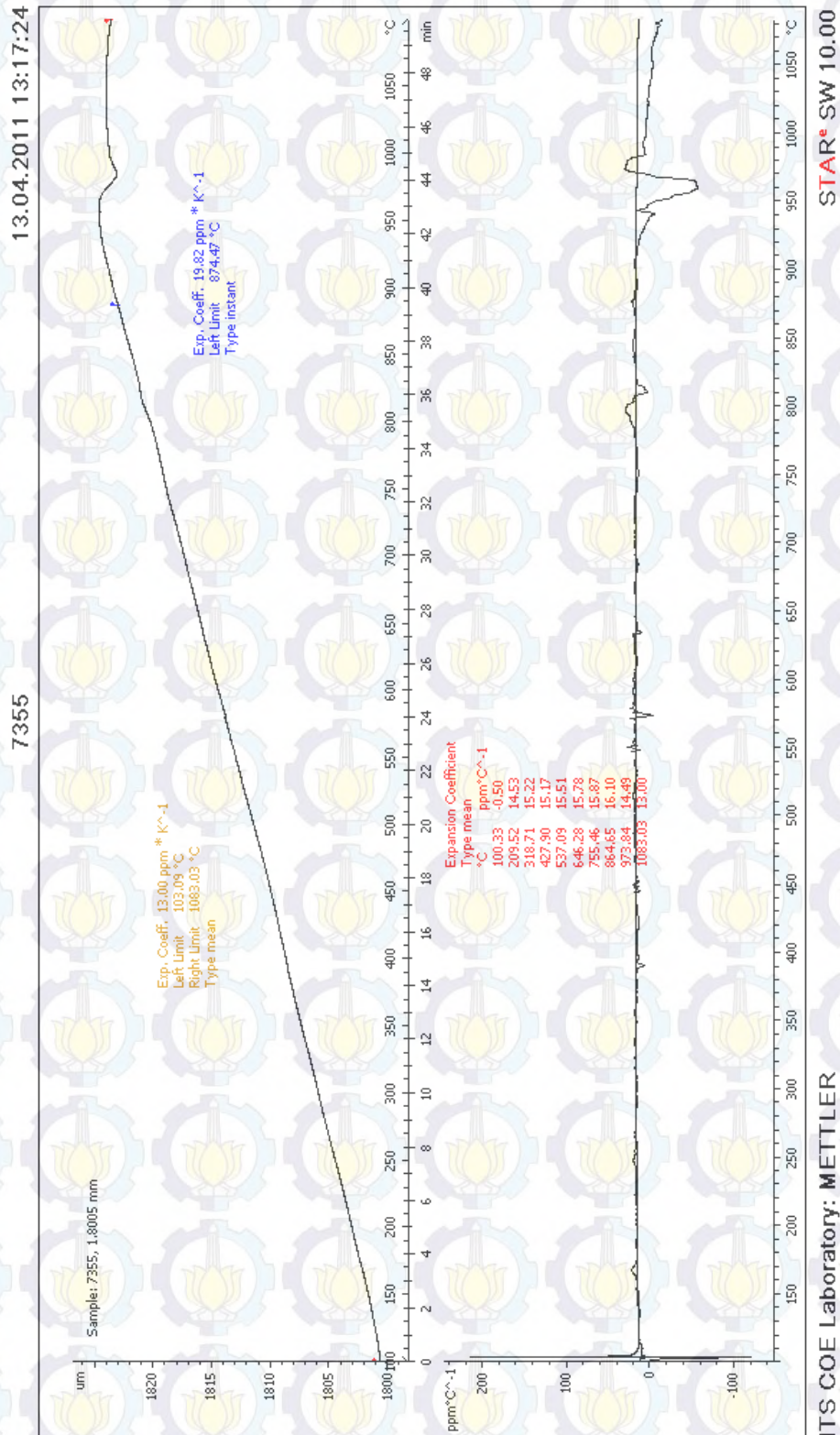
POSISI	SUMBU		JARAK		MICROHARDNESS		
TITIK	X	Y	d1 (thd sb.X)	d2 (thd sb.Y)	TIAP JARAK	RATA- RATA	HRA
1	4,00	0,00	48,54	58,44	648,20	658,33	80,00
1	4,00	0,00	49,64	57,82	642,30		79,80
1	4,00	0,00	52,05	52,05	684,50		80,90
2	4,00	-2,00	51,91	51,91	688,20	721,47	81,00
2	4,00	-2,00	50,15	50,15	737,30		82,10
2	4,00	-2,00	50,08	50,12	738,90		82,20
3	4,00	-4,00	49,59	51,01	733,10	728,87	82,10
3	4,00	-4,00	49,93	50,87	730,00		82,00
3	4,00	-4,00	50,43	50,83	723,50		81,90
4	4,00	-6,00	48,44	49,06	780,20	780,07	83,00
4	4,00	-6,00	49,13	48,63	776,20		82,90
4	4,00	-6,00	48,71	48,57	783,80		83,10
5	4,00	-8,00	49,43	56,80	657,40	635,13	80,20
5	4,00	-8,00	52,37	56,19	629,40		79,50
5	4,00	-8,00	52,95	56,55	618,60		79,20
6	0,00	-4,00	47,13	47,62	826,20	792,03	83,80
6	0,00	-4,00	49,40	48,46	774,60		82,90
6	0,00	-4,00	50,27	48,83	775,30		82,50
7	2,00	-4,00	48,96	49,90	759,00	726,43	82,50
7	2,00	-4,00	51,91	51,07	699,40		81,30
7	2,00	-4,00	50,48	50,95	720,90		81,80
8	6,00	-4,00	53,58	53,98	641,20	628,80	79,80
8	6,00	-4,00	55,53	53,16	627,80		79,40
8	6,00	-4,00	55,40	54,21	617,40		79,10
9	8,00	-4,00	46,47	47,91	832,60	811,93	83,90
9	8,00	-4,00	47,87	47,20	820,80		83,70
9	8,00	-4,00	48,79	48,58	782,40		83,00
RATA-RATA			50,34	51,51	720,34	720,34	81,61

5. DATA HASIL MICROHARDNESS OKSIDA PEROVSKIT LSCF 7391

POSISI	SUMBU		JARAK		MICROHARDNESS		
TITIK	X	Y	d1 (thd sb. X)	d2 (thd sb. Y)	TIAP JARAK	RATA-RATA	HRA
1	4,00	0,00	46,83	48,81	810,90	801,47	83,60
1	4,00	0,00	48,51	49,63	770,10		82,80
1	4,00	0,00	46,33	48,59	823,40		83,80
2	4,00	-2,00	46,90	48,59	813,40	807,43	83,60
2	4,00	-2,00	47,19	48,88	803,80		83,50
2	4,00	-2,00	47,26	48,73	805,10		83,50
3	4,00	-4,00	46,23	48,86	820,40	815,70	83,70
3	4,00	-4,00	47,24	48,48	809,60		83,50
3	4,00	-4,00	46,60	48,68	817,10		83,70
4	4,00	-6,00	46,93	45,99	859,10	856,53	84,40
4	4,00	-6,00	46,64	46,23	860,00		84,40
4	4,00	-6,00	47,20	46,20	850,50		84,20
5	4,00	-8,00	46,20	48,23	831,90	850,13	83,90
5	4,00	-8,00	46,49	47,41	841,20		84,10
5	4,00	-8,00	45,91	46,04	877,30		84,70
6	0,00	-4,00	46,21	47,12	851,60	858,83	84,30
6	0,00	-4,00	46,20	46,41	864,80		84,50
6	0,00	-4,00	46,45	46,42	860,10		84,40
7	2,00	-4,00	47,55	47,83	815,30	806,87	83,60
7	2,00	-4,00	47,91	48,06	805,40		83,50
7	2,00	-4,00	47,93	48,37	799,90		83,40
8	6,00	-4,00	49,87	50,00	743,70	734,23	82,30
8	6,00	-4,00	50,39	50,52	728,50		82,00
8	6,00	-4,00	50,29	50,48	730,50		82,00
9	8,00	-4,00	49,91	51,44	722,10	716,63	81,80
9	8,00	-4,00	50,63	51,88	705,80		81,40
9	8,00	-4,00	50,13	51,23	722,00		81,80
RATA-RATA MICROHARDNESS			47,63	48,49	805,31	805,31	83,42

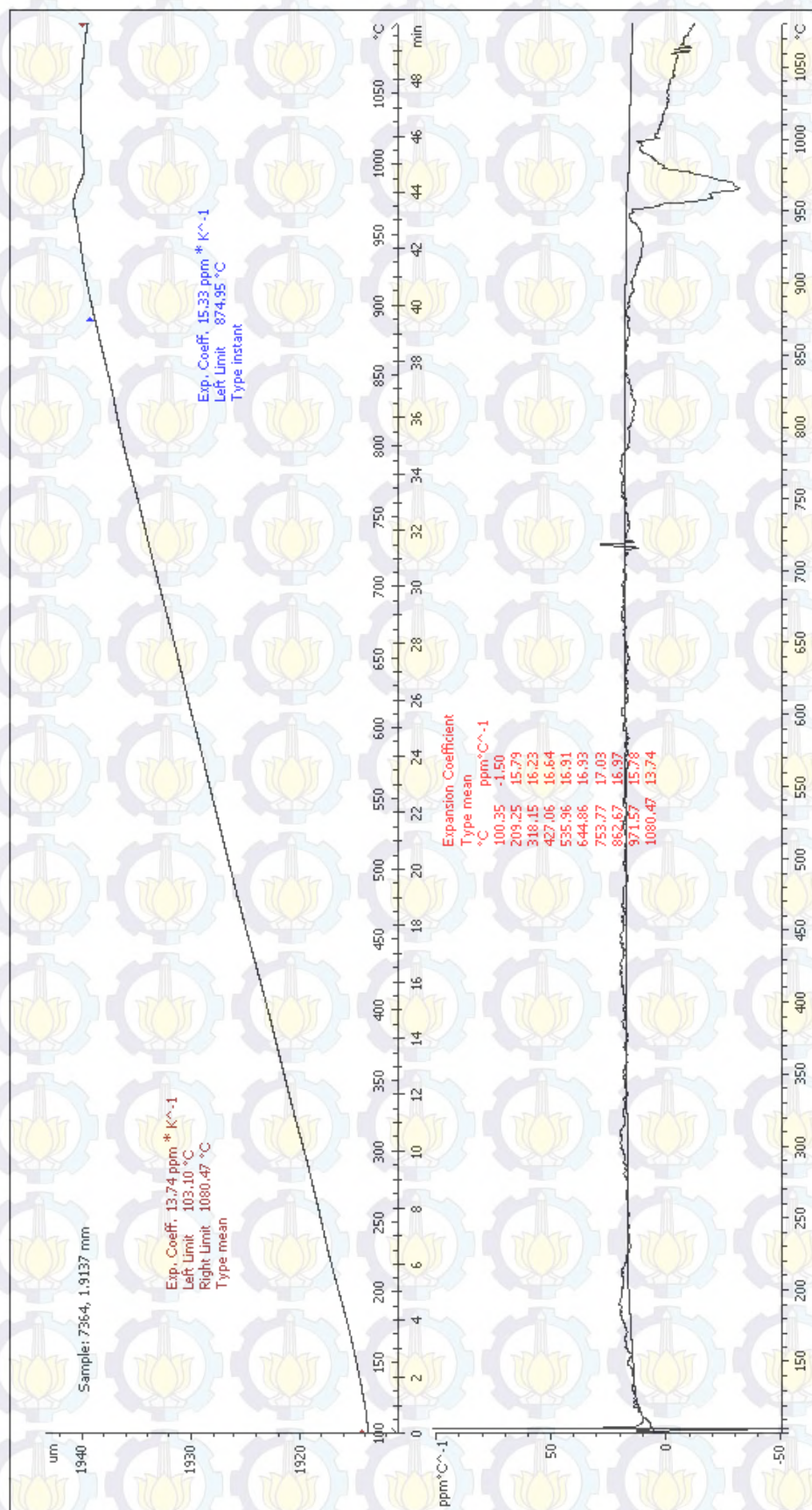
Lampiran 6:

Data hasil TMA pada oksida perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$



13.04.2011 11:39:12

7364

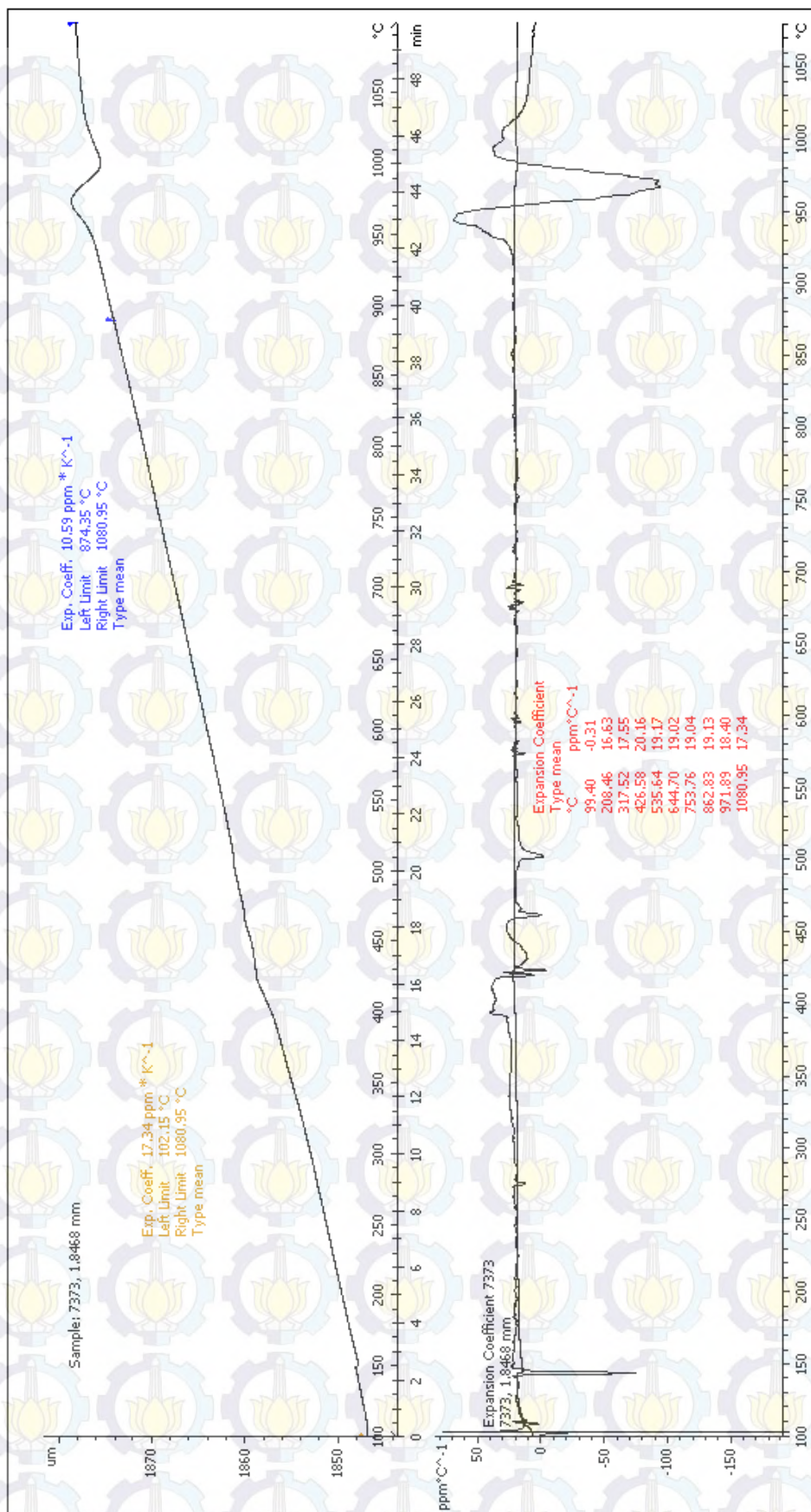


STAR[®] SW 10.00

ITS COE Laboratory: METTLER

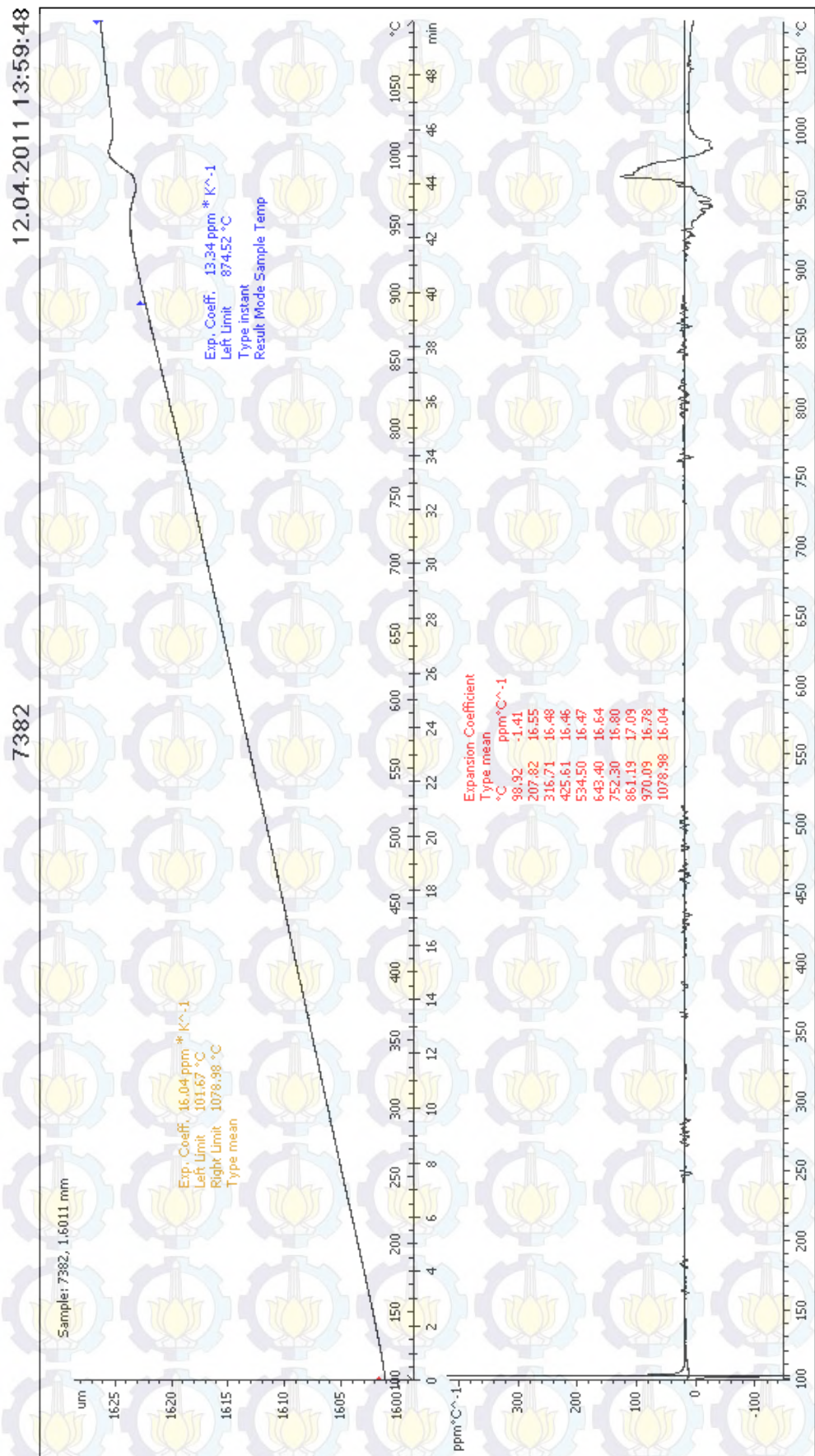
13.04.2011 11:31:26

7373



ITS COE Laboratory: METTLER

STAR^e SW 10.00

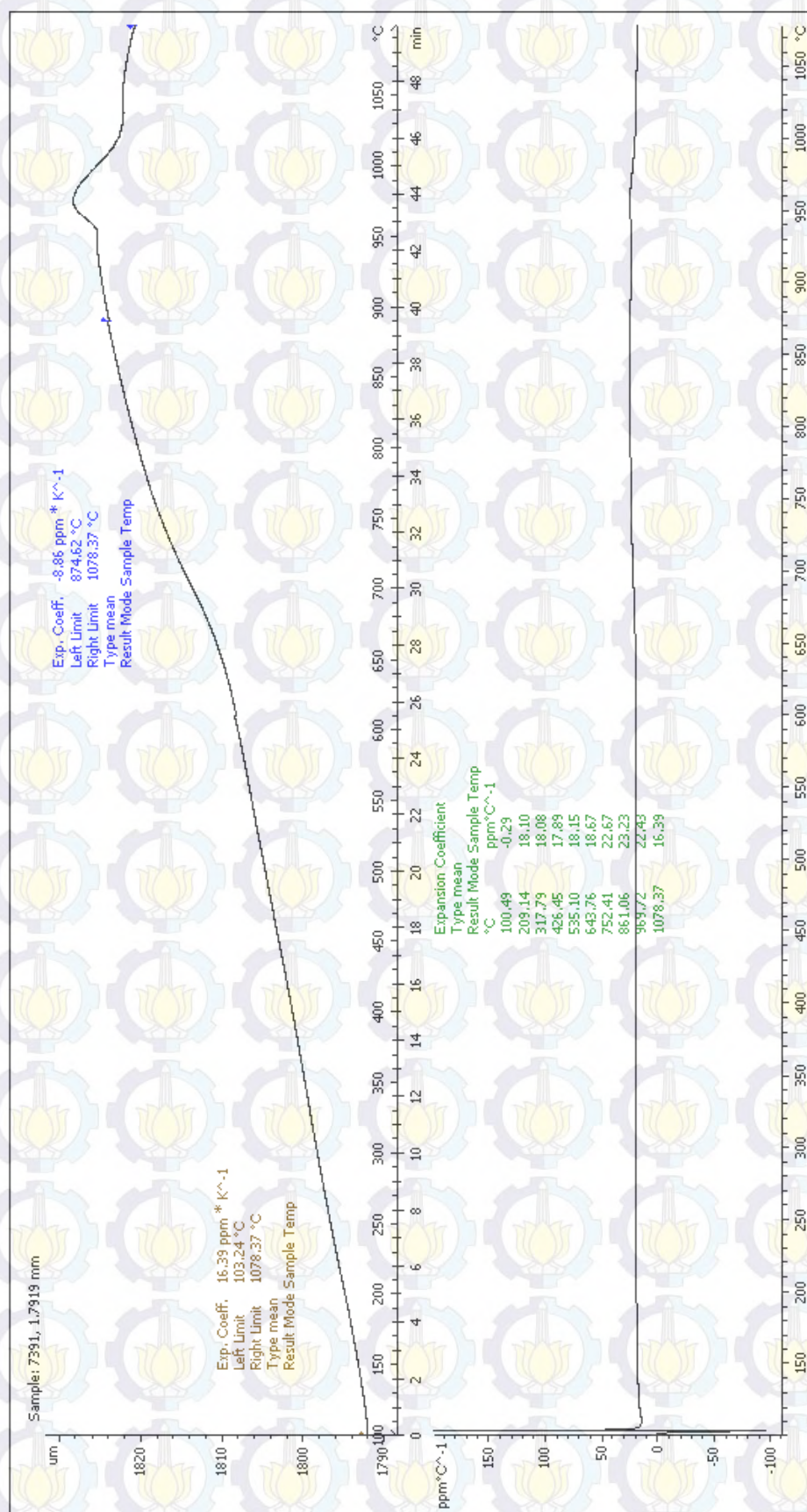


ITS COE Laboratory: METTLER

STAR[®] SW 10.00

13.04.2011 14:53:46

7391



STAR[®] SW 10.00

ITS COE Laboratory: METTLER

Lampiran 7:

**Hasil Pengukuran dan Perhitungan Konduktivitas oksida perovskit
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$**

NO.	JENIS LSCF	VARIASI SUHU	TEBAL (1) / (mm)	LUAS ELEKTRODE (A) / (mm ²)	RESISTIVITAS (R) / (Ω)	KONDUKTIVITAS (K) / (Ω ⁻¹ .mm ⁻¹)
1	7355	300	2,02	9,5	1,75E+04	1,21E-05
		350	2,02	9,5	2,51E+04	8,47E-06
		400	2,02	9,5	2,55E+04	8,33E-06
		450	2,02	9,5	2,53E+04	8,41E-06
		500	2,02	9,5	4,25E+04	5,00E-06
2	7364	300	1,86	10,5	2,80E+04	6,33E-06
		350	1,86	10,5	2,28E+04	7,77E-06
		400	1,86	10,5	1,55E+04	1,14E-05
		450	1,86	10,5	2,92E+04	6,07E-06
		500	1,86	10,5	2,99E+04	5,93E-06
3	7373	300	1,79	7	4,10E+03	6,23E-05
		350	1,79	7	1,34E+03	1,91E-04
		400	1,79	7	6,50E+02	3,93E-04
		450	1,79	7	6,94E+02	3,68E-04
		500	1,79	7	3,81E+02	6,71E-04
4	7382	300	1,97	8	2,46E+04	1,00E-05
		350	1,97	8	2,31E+04	1,07E-05
		400	1,97	8	2,88E+04	8,54E-06
		450	1,97	8	4,11E+04	6,00E-06
		500	1,97	8	3,85E+04	6,39E-06
5	7391	300	1,93	10,5	2,77E+04	6,65E-06
		350	1,93	10,5	2,46E+04	7,47E-06
		400	1,93	10,5	2,69E+04	6,84E-06
		450	1,93	10,5	3,07E+04	5,99E-06
		500	1,93	10,5	3,96E+04	4,64E-06